N° d'ordre 1419

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Eliane LUC - KOENIG

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE DES EFFETS RELATIVISTES EN SPECTROSCOPIE ATOMIQUE.

SOUTENUE LE 4 Fev 75 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT ..... : Président

MM. A. OMONT .....
S. FENEUILLE .....
M. KLAPISCH .....
V. GILLET..... } Examinateurs

- 1975 -

N° d'ordre

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Eliane LUC - KOENIG

LABORATOIRE AIMÉ COTTON

C. N. R. S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE THEORIQUE DES EFFETS RELATIVISTES EN SPECTROSCOPIE ATOMIQUE.

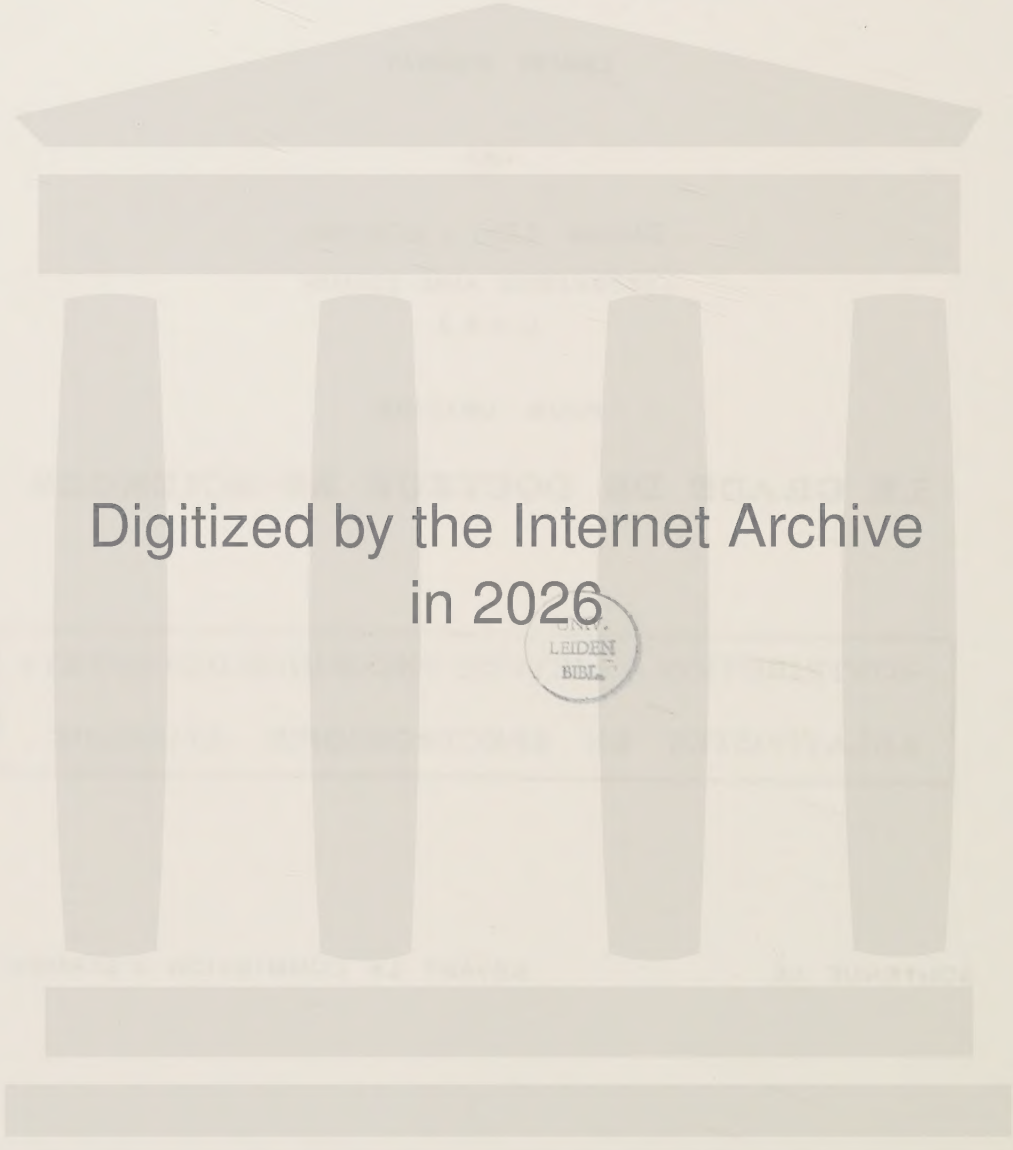
SOUTENUE LE DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. P. JACQUINOT ..... : Président

MM. A. OMONT .....
S. FENEUILLE .....
M. KLAPISCH .....
V. GILLET..... } Examinateurs

- 1975 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026



UNIV.
LEIDEN
BIBL.

https://archive.org/details/IA41548106_0008

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : RAPPELS THEORIQUES 15

I HAMILTONIEN DE BREIT-DIRAC 17

A - Equation de Dirac 17

1°) Hypothèses 17

2°) Forme covariante de l'équation de Dirac 19

3°) Limite non relativiste 20

B - Interaction de Breit 21

1°) Equation de Breit 22

2°) Interaction de Gaunt 24

3°) Expression simplifiée de l'interaction de Breit 25

II RESOLUTION DE L'EQUATION DE BREIT-DIRAC DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP CENTRAL 27

A - Solutions d'ordre zéro 27

1°) Séparation des variables 28

2°) Propriétés des solutions d'un hamiltonien de Dirac correspondant à un potentiel central 30

3°) Limite non relativiste 31

B - Théorie des perturbations et formalisme des opérateurs équivalents 35

1°) Formalisme des opérateurs équivalents 36

2°) Forme générale d'un opérateur équivalent .. 37

3°) Limite non relativiste 38

4°) Exemple d'opérateur équivalent : interaction spin-orbite 39

CHAPITRE 2 : METHODE DU POTENTIEL CENTRAL PARAMETRIQUE 43

I POTENTIELS ASSOCIES A DIVERS MODELES A PARTICULES INDEPENDANTES 44

A - Méthodes du champ auto-cohérent 44

B - Potentiels Paramétrisés 48

II NOTIONS DE CRITERE DE QUALITE ET DE POTENTIEL OPTIMAL 50

A - Définition d'un critère de qualité et du potentiel optimal 50

B - Critère Variationnel 52

C - Critère Spectroscopique 53

III DESCRIPTION DU POTENTIEL U(r) SOUS FORME ANALYTIQUE 54

A - Intérêt de l'introduction d'une forme analytique pour décrire le potentiel 54

B - Forme analytique 55

C - Limite de validité de la notion de potentiel central 56

IV OBTENTION ET SIGNIFICATION DU POTENTIEL OPTIMAL 57

A - Algorithme d'optimisation 58

B - Méthodes numériques d'optimisation 59

C - Un opérateur effectif : le potentiel optimal 60

V METHODES NUMERIQUES 63

A - Obtention des fonctions radiales 63

B - Calcul des intégrales radiales 64

C - Performances 67

CHAPITRE 3 : APPLICATION DE LA METHODE DU POTENTIEL CENTRAL RELATIVISTE A L'ETUDE DE L'ENERGIE 69

I EXEMPLES D'APPLICATION DU CRITERE VARIATIONNEL A L'ETUDE DE L'ENERGIE TOTALE 71

II ETUDE DU SPECTRE DE Cs I 75

III ETUDE DE LA SEQUENCE ISOELECTRONIQUE DE Na I 77

A - Intérêt présenté par l'étude de la séquence isoélectronique de Na I 77

B - Critère Variationnel - Etude de l'énergie totale 78

C - Etude du spectre et de forces d'oscillateur 79

IV ETUDE DE LA STRUCTURE FINE DE L'OXYGENE 81

CHAPITRE 4 : CONTRIBUTION DES EFFETS RELATIVISTES A LA STRUCTURE HYPERFINE 85

I RAPPELS ET GENERALITES SUR LE TRAITEMENT THEORIQUE DE LA STRUCTURE HYPERFINE 86

A - Interaction dipolaire magnétique 88

B - Interaction quadrupolaire électrique 90

C - Traitement de la structure hyperfine au second ordre de la théorie du champ central 91

D - Facteurs de correction relativiste 98

II RESULTATS 100

A - Etude de la structure hyperfine de Cs I 100

1°) Traitement du mélange de configurations proches 101

2°) Etude de la polarisation du coeur 102

3°) Influence de l'extension du noyau 105

4°) Non-additivité des corrélations et des effets relativistes 106

B - Etude de la structure hyperfine du xénon 110

C - Structure hyperfine des configurations fondamentales des métalloïdes 115

1°) Configurations np^N 115

2°) Etude de la structure hyperfine de ^{79}Br et ^{127}I 122

CHAPITRE 5 : CONTRIBUTION DES EFFETS RELATIVISTES AUX PROBABILITES DE TRANSITION 127

I TRAITEMENT RELATIVISTE DES PROBABILITES DE TRANSITION RADIATIVE 129

A - Opérateur transition 129

1°) Expression générale de l'opérateur transition 129

2°) Transitions dipolaires électriques 131

3°) Effets relativistes et retardement 132

B - Probabilités de transition et forces d'oscillateur 134

C - Forme équivalente de l'opérateur transition 137

II ETUDE DES TRANSITIONS DIPOLAIRES ELECTRIQUES 143

A - Transitions permises entre niveaux peu excités.. 144

1°) Durée de vie des niveaux 6p , 7p et 8p du césium 144

2°) Forces d'oscillateur et durées de vie dans le spectre du xénon 145

3°) Probabilités de transition dans les métalloïdes 148

B - Transitions dipolaires électriques associées à des forces d'oscillateur faibles 151

1°) Forces d'oscillateur de la série principale du césium 151

2°) Transitions $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ des éléments du groupe II 154

III "TRANSITIONS INTERDITES" 157

A - Transitions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques 158

1°) Transition quadrupolaire électrique $n\,{}^2D \rightarrow 6\,{}^2S$ de Cs I 158

2°) "Transitions interdites" dans les configurations np^N des métalloïdes 159

B - Durées de vie des niveaux $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$ du spectre de Ar XVII 162

CONCLUSION 167

APPENDICES

APPENDICE A - Etude de la séquence isoélectronique du sodium 171

APPENDICE B - Influence de l'extension du noyau 173

APPENDICE C - Nature non additive des effets relativistes et des corrélations 177

APPENDICE D - Etude de forces d'oscillateur et de durées de vie dans les spectres de quelques métalloïdes moyennement lourds 183

APPENDICE E - Etude dans la 2ème limite de Pauli des transitions dipolaires électriques $n\,^2P \rightarrow 6\,^2S$ de Cs I 187

REFERENCES 191

ARTICLES PRESENTES

ANNEXE I

E. KOENIG Physica (1972) 62, 393

"Fonctions d'onde atomiques relativistes dans l'approximation du champ central - Application au Cs I "

ANNEXE II

S. FENEUILLE et E. KOENIG C. R. Acad. Sc. Paris (1972) 274, 46

"Détermination théorique des durées de vie des niveaux $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$ du spectre de Ar^{16+} "

ANNEXE III

E. LUC-KOENIG Journal de Physique (1972) 33, 847

"Etude a priori de l'influence des effets relativistes sur la structure hyperfine de ^{129}Xe et ^{131}Xe "

ANNEXE IV

E. LUC-KOENIG, C. MORILLON et J. VERGÈS Physica (1973) 70, 175

"Etude de la transition "interdite" $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de la configuration np^5 dans le brome et l'iode par spectrométrie de Fourier"

ANNEXE V

E. LUC-KOENIG J. Phys. B. (1974) 7, 1052

"Relativistic effects on transition $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ for group II elements"

ANNEXE VI

R.-J. CHAMPEAU, J. JOCCOTTON et E. LUC-KOENIG Soumis à J. Phys. B.

"Etude expérimentale et théorique de la structure fine des termes $2p^3[^4S]3d\ ^{3,5}D$ et $2p^3[^4S]4d\ ^{3,5}D$ de l'oxygène I "

INTRODUCTION

L'atome représente le plus simple des systèmes complexes comprenant un nombre limité de particules. C'est pour cette raison que la théorie de la structure atomique a permis de construire divers modèles jouant un rôle déterminant dans l'élaboration des principes fondamentaux de la mécanique quantique ; ceux-ci concernent en particulier le problème à N-corps, la théorie de Dirac et l'électrodynamique quantique. Ces modèles sont susceptibles d'une confrontation particulièrement significative et fructueuse avec les résultats expérimentaux provenant de domaines aussi variés que la physique atomique, l'astrophysique, la physique des plasmas et celle des lasers par exemple. Aussi la connaissance de la structure atomique a-t-elle beaucoup évolué, durant ces dix dernières années, sous l'impulsion simultanée des efforts théoriques et expérimentaux.

L'essor expérimental s'est manifesté de deux façons différentes. D'une part les méthodes anciennes ont gagné un ordre de grandeur en précision ; citons par exemple l'interféromètre Fabry-Perot photoélectrique, les expériences de résonance magnétique utilisant des jets atomiques, les méthodes optiques de double résonance ou de croisement de niveaux. Ces méthodes permettent d'atteindre avec une grande précision, mais dans un nombre assez limité de cas, la plupart des constantes atomiques, structures

fines et hyperfines, déplacements isotopiques, durées de vie, forces d'oscillateur, facteurs de Landé ... . D'autre part de nouvelles méthodes expérimentales sont apparues : il s'agit en particulier de la spectrométrie par transformée de Fourier, de la spectroscopie par faisceau-lame ou des techniques d'absorption saturée ; cette dernière méthode bénéficie des progrès réalisés dans la mise au point de lasers accordables et permet de s'affranchir de la largeur Doppler. Il est maintenant possible d'atteindre certains domaines du spectre jusqu'ici peu explorés, comme par exemple l'infrarouge, et d'étudier de nombreux niveaux excités appartenant soit à l'atome neutre, soit à des spectres fortement ionisés.

Parallèlement à ce développement des techniques expérimentales, les études théoriques ont bénéficié de l'impulsion donnée par l'extension des calculs effectués sur ordinateur. Ceux-ci rendent possible l'application de l'algèbre des moments angulaires et des opérateurs tensoriels à l'étude de spectres comportant un grand nombre d'électrons optiques ; en particulier ils permettent d'y déterminer le couplage angulaire de façon généralement satisfaisante. De plus les ordinateurs sont actuellement suffisamment puissants pour permettre d'obtenir avec précision des fonctions d'onde autocohérentes, relativistes ou non, même pour des spectres lourds. Ces progrès ont rendu réalisable et significative l'étude de l'influence des corrélations et de celle des effets relativistes. Le développement pris depuis quelques années par l'étude du problème à N-corps est considérable ; il permet, en particulier dans le cas des atomes ne possédant pas plus d'une vingtaine d'électrons d'estimer les corrélations électroniques ou, si l'on préfère, la

contribution du mélange de configurations. A ce stade de l'étude théorique il devient nécessaire d'introduire les effets relativistes qui sont souvent du même ordre de grandeur que ceux des corrélations, au moins pour les atomes suffisamment lourds.

CLASSIFICATION DES DIFFERENTES METHODES D'ETUDE DES EFFETS RELATIVISTES.

SOMMERFELD [1], en 1916, a étudié le premier la contribution des effets relativistes à la structure atomique. Les seuls exemples traités ont pendant longtemps concerné uniquement les spectres à un et parfois deux électrons [2]. L'hamiltonien le plus fréquemment utilisé, pour étudier de façon relativiste l'interaction entre deux électrons, n'est pas invariant dans une transformation de Lorentz et ne constitue par conséquent qu'une approximation de l'hamiltonien exact. Certes BETHE et SALPETER [2] ont donné une expression totalement covariante pour l'équation d'onde, mais celle-ci est tellement complexe qu'elle n'a pu être appliquée, à notre connaissance, qu'au niveau fondamental de l'hélium. De plus cette dernière équation ne fait pas intervenir les corrections radiatives qui, pour les atomes de numéro atomique Z élevé, ne sont sans doute pas négligeables.

Il existe deux types de méthodes approchées permettant d'étudier les effets relativistes dans les atomes à N-électrons.

Dans la première catégorie, les fonctions d'onde utilisées sont des fonctions non relativistes et les effets relativistes sont traités

comme des perturbations. L'hamiltonien est celui de BREIT-PAULI [2] obtenu dans le cas où $Z^2\alpha^2 \ll 1$; $\alpha \approx 1/137$ désigne la constante de structure fine de l'électron. De telles méthodes ne sont bien sûr valables que si les effets relativistes sont suffisamment faibles pour pouvoir être considérés comme des perturbations ; par contre elles présentent l'avantage de pouvoir introduire, implicitement et de façon plus ou moins complète, les effets dus au mélange de configurations, suivant l'approximation choisie pour déterminer les fonctions d'onde. A titre d'exemple nous pouvons citer les calculs utilisant des fonctions d'onde hydrogénoïdes avec facteur d'écran [2], ceux de JONES [3] basés sur un modèle statistique du type Thomas-Fermi et ceux associés à des fonctions d'onde autocohérentes du type HARTREE-FOCK [4] ou HYLLERAAS [5].

Le second type de méthodes est bien adapté au cas où les effets relativistes sont plus importants que les mélanges de configurations, puisque les fonctions d'onde sont solutions d'une forme approchée de l'hamiltonien relativiste et qu'elles introduisent ainsi partiellement les effets relarivistes. Par exemple REITZ [6] utilise comme hamiltonien une somme d'hamiltoniens de Dirac monoélectroniques associés à un potentiel central de type Thomas-Fermi ; dans le cas des calculs Hartree-Fock relativistes [7] les fonctions d'onde sont autocohérentes. Il faut également mentionner dans cette catégorie les travaux de DOYLE [8] qui effectue un double développement des grandeurs atomiques suivant les puissances de Z^{-1} et de $Z^2\alpha^2$.

DIFFERENTES METHODES PERMETTANT DE DETERMINER LES FONCTIONS D'ONDE ATOMIQUES RELATIVISTES.

Le but de notre travail est de mettre en évidence la contribution des effets relativistes à diverses grandeurs apparaissant en spectroscopie atomique, comme par exemple les structures fines et hyperfines ou les probabilités de transition. C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode permettant de déterminer simplement, mais néanmoins sans approximation trop grossière, les fonctions d'onde atomiques relativistes. Nous décrivons brièvement les méthodes dont on pouvait disposer avant ce travail ; l'analyse de leurs limites justifiait l'introduction d'une méthode nouvelle utilisant un potentiel central analytique.

La méthode la plus connue et la plus fréquemment utilisée est la méthode Hartree-Fock relativiste ; elle repose sur le principe variationnel et conduit à minimiser l'énergie totale de chaque niveau étudié séparément. Par conséquent une telle méthode est mal adaptée à l'étude générale d'un spectre. De plus les fonctions radiales associées à différents niveaux sont obtenues indépendamment les unes des autres et ne sont donc pas nécessairement orthogonales ; ceci introduit des intégrales de recouvrement dans l'étude des grandeurs non diagonales, comme par exemple les probabilités de transition, et rend difficile toute étude de couplage intermédiaire. Notons que ce dernier est traité explicitement dans la méthode relativiste Hartree-Fock multiconfigurationnel , mais son application est ardue pour les atomes lourds. L'extension de la théorie de Dirac aux atomes à N-électrons conduit à

utiliser des fonctions d'onde définies en couplage j-j , pour lequel on spécifie les nombres quantiques n , ℓ et j de chaque orbitale ; par contre le couplage réel dans de tels spectres est le plus souvent voisin du couplage Russell-Saunders. Quand le couplage réel de la configuration fondamentale est proche du couplage L-S, il est préférable, dans un traitement Hartree-Fock relativiste, de minimiser l'énergie moyenne de cette configuration. Les fonctions radiales ainsi obtenues sont les mêmes pour tous les états de la configuration étudiée, et peuvent être utilisées pour étudier le couplage intermédiaire.

Dans la méthode Hartree-Fock, l'énergie totale doit être stationnaire dans toute modification des fonctions radiales, ce qui conduit à un système d'équations intégrodifférentielles couplées assez complexe dans le cas d'atomes possédant un grand nombre d'électrons. La résolution de ce système est longue, même sur les ordinateurs les plus modernes. Ceci est principalement dû à la complexité du terme d'échange ; aussi a-t-on introduit diverses méthodes SCF, dites du "champ autocohérent" (Self-Consistent-Field), correspondant à des approximations permettant de rendre local le potentiel associé au terme d'échange. Notons qu'à partir du moment où l'on utilise une forme approchée du potentiel, celui-ci ne décrit plus parfaitement les interactions entre les différentes particules de l'atome, et l'on ignore quels phénomènes sont pris en compte ; aussi est-il impossible de comparer les valeurs des énergies totales obtenues dans les différentes approximations SCF.

Une méthode totalement différente utilise des fonctions d'onde relativistes hydrogénoïdes avec facteur d'écran et permet de trouver

une expression analytique donnant la valeur des intégrales radiales relativistes. Par exemple CASIMIR [9] néglige l'énergie de liaison de l'électron devant son énergie au repos, et exprime les fonctions radiales à l'aide des fonctions de Bessel. CRUBELLIER et FENEUILLE [10] ont obtenu un certain nombre de résultats simples sur les éléments de matrice, diagonaux en énergie, des opérateurs r^K ($K>0$ ou $K<0$) pour des fonctions hydrogénoïdes exactes. Cependant l'approximation hydrogénoïde est en général mal adaptée à l'étude des orbitales externes ; c'est pourquoi il est préférable de l'utiliser uniquement pour évaluer le rapport entre l'intégrale relativiste et la limite non relativiste correspondante, comme le font par exemple ROSÉN et LINDGREN [11].

Un autre type de méthodes [8] effectue un double développement suivant les puissances de Z^{-1} et $Z^2\alpha^2$; ce traitement relativiste, introduit par LAYZER et BAHCALL [12], est bien adapté à l'étude d'une séquence isoélectronique et permet d'obtenir des résultats très précis pour des atomes ayant peu d'électrons. Par contre, quand on dépasse la seconde ligne du tableau périodique, les calculs deviennent très lourds car il faut considérer simultanément tous les états de même nombre quantique J, appartenant au même complexe - (ce dernier est défini par la donnée des nombres quantiques principaux et la parité) - ; généralement dans ce cas l'énergie ne peut plus s'exprimer suivant un double développement en série, car différentes puissances de Z apparaissent dans chaque élément de matrice, ce qui conduit à effectuer une diagonalisation pour chaque puissance de Z.

DETERMINATION DES FONCTIONS D'ONDE ATOMIQUES RELATIVISTES DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP CENTRAL.

Lorsqu'on veut étudier un ensemble de propriétés se rapportant à un même spectre, il est plus simple d'utiliser l'approximation du champ central pour déterminer les fonctions d'onde des différents niveaux. En effet celles-ci sont alors construites à partir de fonctions d'onde monoélectroniques, ce qui permet de trouver une structure simple pour interpréter dans son ensemble un spectre énergétique. La seule grandeur indispensable pour obtenir les fonctions d'onde des différentes orbitales est le potentiel central $U(r)$; une fois celui-ci choisi, il est possible de calculer à l'ordre de perturbation voulu, la valeur de n'importe quelle grandeur physiquement observable, et d'étudier en outre le couplage intermédiaire et le mélange de configurations. Le formalisme des opérateurs équivalents repose lui aussi sur l'hypothèse du champ central ; il permet de choisir une base d'états non relativistes correspondant au couplage Russell-Saunders et donc d'utiliser l'algèbre des moments angulaires et des opérateurs tensoriels introduite par RACAH [13]. C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi de nous placer dans l'approximation du champ central pour déterminer les fonctions d'onde atomiques relativistes.

Le problème qui s'est alors posé est celui du choix du potentiel $U(r)$. En effet, bien que la fonction $U(r)$ soit en principe arbitraire, elle n'est en fait pas indifférente : les calculs ne peuvent être effectués que jusqu'à un ordre de perturbation peu élevé et il faut que le potentiel décrive au mieux les interactions entre les

diverses particules de l'atome. D'un point de vue purement pratique, il est plus facile d'utiliser un potentiel donné sous une forme analytique, qu'un potentiel numérique. A titre d'exemple on peut citer les calculs relativistes de REITZ [6] ou de SCHWARTZ [73], utilisant un potentiel du type Thomas-Fermi avec facteur d'échelle. Dans le cas non relativiste KLAPISCH [14, 15] a introduit un potentiel analytique dépendant d'un petit nombre de paramètres. Ce potentiel traduit la structure en couches des électrons du coeur ; en effet la densité de charge associée à une sous-couche complète, de nombres quantiques n et ℓ comportant $(4\ell+2)$ électrons, est représentée par une fonction de Slater sans noeud faisant intervenir deux paramètres. Bien que le potentiel correspondant à une telle répartition de charge ne soit pas autocohérent, on peut cependant lui attacher une représentation physique ; il a de plus été utilisé avec succès dans l'étude non relativiste de spectres énergétiques et de forces d'oscillateur. C'est pour ces raisons qu'il nous a paru bien adapté à notre travail.

CONVENTIONS

Dans la suite de notre exposé nous utilisons fréquemment l'expression "classique", par opposition à "relativiste". Suivant notre convention, dans une étude "classique" les fonctions d'onde atomiques sont solution de l'équation de Schrödinger et le traitement "relativiste" a pour point de départ l'équation de Breit-Dirac. Nous employons également le terme "configuration relativiste", pour désigner l'ensemble des états

caractérisés par la donnée des nombres quantiques n , ℓ et j des différentes orbitales "relativistes". Celle-ci est à distinguer de l'expression configuration, qui est liée dans une étude "classique" aux nombres d'occupation des différentes sous-couches $n\ell$.

Nous disons, qu'ayant choisi le potentiel $U(r)$, même si celui-ci a été déterminé par comparaison entre les spectres énergétiques, observé et calculé, il est possible d'obtenir "a priori" les valeurs des intégrales radiales. Ceci est à opposer à la "méthode empirique" [16, 17] qui considère les intégrales radiales comme des paramètres ; ceux-ci sont ajustés par la méthode des moindres carrés de façon telle que les grandeurs calculées A_{cal} rendent au mieux compte des valeurs expérimentales A_{exp} correspondantes. Nous rappelons que la qualité du "traitement empirique" est appréciée par la valeur de l'écart quadratique moyen EQM au sens de RACAH [17] défini par :

$$\overline{\Delta A} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(A_{exp}(i) - A_{cal}(i)\right)^2}{N - p}}$$

où N désigne le nombre de valeurs expérimentales interprétées par les p paramètres.

On désigne habituellement sous le terme "relativiste" l'ensemble de tous les phénomènes qui ne sont pas présents dans l'équation de Pauli; citons par exemple l'interaction spin-orbite. La seconde limite de Pauli est obtenue, par définition, en étudiant la limite non relativiste de l'équation de Breit-Dirac jusqu'aux termes d'ordre $Z^2\alpha^2|W|$ inclus - $|W|$ désigne la valeur propre de l'équation de Pauli - ; les interactions spin-orbite, spin-spin, spin-autre-orbite, orbite-orbite apparaissent

par exemple dans cette approximation. Nous désignons par convention "phénomène d'origine purement relativiste", tout phénomène dont on ne peut rendre compte par l'étude de la seconde limite de Pauli.

DOMAINES ETUDIES DANS CET EXPOSE.

Notre travail a consisté à mettre au point une méthode permettant de déterminer les fonctions radiales relativistes, dans le but d'étudier la contribution des effets relativistes en spectroscopie atomique. Les exemples que nous avons traités remplissent les deux conditions suivantes : d'une part l'hypothèse du champ central y est bien vérifiée, d'autre part on dispose d'un nombre suffisant de valeurs expérimentales précises, pour pouvoir juger du gain apporté par un traitement relativiste.

Nous avons tout d'abord étudié les spectres à un électron optique car l'hypothèse du champ central y est particulièrement bien adaptée. En effet, tout au moins pour les états dont l'énergie n'est pas trop élevée par rapport à celle du niveau fondamental, ces spectres correspondent à l'excitation de l'électron externe, qui est soumis au potentiel créé par le noyau et les couches complètes du coeur. Chaque "configuration relativiste" ne comporte qu'un seul niveau, ce qui rend possible l'utilisation directe d'une base j-j et évite tout calcul de couplage intermédiaire. Nous ne mentionnons pas les résultats obtenus pour le lithium, le plus léger des alcalins, qui nous a permis de mettre au point notre programme par comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par la méthode de KLAPISCH [14].

L'étude de la séquence isoélectronique du sodium figure dans l'Appendice A et fournit un exemple de comparaison de notre traitement, utilisant les fonctions d'onde atomiques relativistes, à celui effectué dans l'approximation de Breit-Pauli par JONES [3].

L'application de notre méthode au spectre du césium figure dans l'Annexe I ; pour cet atome moyennement lourd (Z=55) on connaît un grand nombre de valeurs expérimentales de constantes de structure hyperfine, de forces d'oscillateur et de durées de vie. Ceci nous permet de juger de la qualité de nos fonctions d'onde et de mettre en évidence l'importance des effets relativistes dans ce spectre.

Pour étendre notre étude à des spectres comportant plusieurs électrons optiques, nous avons utilisé le formalisme des opérateurs équivalents.

L'Annexe III présente comme premier exemple celui du xénon. LIBERMAN [18, 19, 20], en étudiant de façon empirique la structure hyperfine des isotopes 129 et 131, a mis en évidence l'importance des corrélations et les effets relativistes. Nous avons évalué la contribution des effets relativistes, ce qui permet de séparer ces deux phénomènes.

L'hypothèse du champ central est également bien adaptée au cas des configurations fondamentales np^N des métalloïdes ; d'autre part il est possible de comparer nos calculs aux résultats obtenus, dans un traitement relativiste indépendant du nôtre, par ROSÉN et LINDGREN [21].

L'Annexe IV concerne la structure hyperfine de la configuration $5p^5$ de l'iode ; nous montrons que dans ce cas les effets relativistes ne peuvent être négligés. Nous avons évalué les probabilités des transitions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques s'effectuant

entre les niveaux de ces mêmes configurations, celles-ci ayant été observées ; enfin l'Appendice D contient quelques résultats concernant les probabilités de transition $np^{N-1}(n+1)s \rightarrow np^N$.

Il est évident que notre méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des "phénomènes d'origine purement relativiste", ainsi qu'aux interactions qui, étudiées dans la seconde limite de Pauli, ont une valeur non négligeable ; en effet un traitement relativiste introduit simultanément tous les ordres de perturbation.

L'Annexe II présente l'étude des durées de vie des niveaux $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$ de Ar XVII ; celles-ci font intervenir des transitions à un photon qui ne sont pas des transitions dipolaires électriques.

Dans l'Annexe V nous montrons comment les effets relativistes permettent d'interpréter les probabilités de transition $ns\,np\,^3P_1 \rightarrow ns^2\,^1S_0$ des éléments du Groupe II ; de telles transitions sont strictement interdites en couplage Russell-Saunders et dans la limite non relativiste.

L'interprétation de la structure fine des termes $(2p^3[^4S],nd)^{3,5}D$ de l'oxygène n'est possible que si l'on tient compte en plus de l'interaction spin-orbite, des autres interactions magnétiques - spin-spin, spin-autre-orbite, orbite-orbite. Nous avons traité simultanément toutes ces interactions en partant de l'équation de Breit-Dirac et en utilisant le formalisme des opérateurs équivalents. Ce travail est présenté dans l'Annexe VI.

Dans un premier chapitre nous donnons quelques rappels sur l'hamiltonien relativiste de Breit-Dirac ainsi que sur les propriétés particulières des solutions de l'équation de Dirac, introduites dans l'hypothèse du champ central. Nous montrons comment la théorie des perturbations et le formalisme des opérateurs équivalents permettent de traiter les interactions résiduelles entre les différentes particules de l'atome. Ce formalisme s'applique également à l'étude des perturbations introduites par un champ électromagnétique extérieur.

Dans un second chapitre nous présentons les principales caractéristiques de la méthode du potentiel central paramétrique qui permet d'obtenir les fonctions radiales relativistes. Nous discutons de façon détaillée des diverses formes choisies dans d'autres travaux pour représenter le potentiel $U(r)$. Nous introduisons les notions de potentiel optimal et de critère de qualité, et nous donnons de façon détaillée l'expression analytique que nous avons choisie pour $U(r)$. Enfin nous exposons succintement les méthodes numériques utilisées dans le programme associé à cette méthode.

Les trois chapitres suivants donnent des exemples d'application de la méthode du potentiel central relativiste. Sont considérées tour à tour les structures fines, les structures hyperfines et les probabilités de transition.

CHAPITRE 1

RAPPELS THEORIQUES

Les hypothèses fondamentales et le formalisme utilisés dans l'étude de la contribution des effets relativistes à la structure atomique sont dus aux travaux de DIRAC [22] et BREIT [23]. DIRAC a obtenu de façon générale l'équation d'onde pour un électron soumis à un champ électromagnétique extérieur ; BREIT a donné une expression approchée de l'hamiltonien associé aux interactions entre deux électrons relativistes, valable pour les atomes de numéro atomique pas trop élevé ($Z\alpha << 1$) . De nombreux auteurs, comme par exemple MESSIAH [24] ou AKHIEZER et BERESTETSKII [25] ont présenté une étude détaillée de la théorie de Breit-Dirac. Nous présentons cette théorie dans la première partie de ce chapitre en limitant notre exposé à de brefs rappels.

L'étude de la structure atomique se présente sous la forme d'un problème à N-corps très complexe, si bien qu'en général l'équation de Breit-Dirac ne peut être résolue de façon exacte ni par des méthodes analytiques, ni par des méthodes numériques. La théorie des perturbations associée à un modèle à particules indépendantes permet d'obtenir des solutions approchées de l'équation de Breit-Dirac . Dans

"l'approximation du champ central" ou dans un "modèle à particules indépendantes" on suppose à l'ordre zéro que chaque électron se meut indépendamment des autres dans un potentiel central attractif $U(r)$ créé par le noyau et les effets moyens des autres électrons. Celles des interactions résiduelles entre électrons qui sont présentes dans l'hamiltonien de Breit-Dirac, ou les interactions dues à un champ électromagnétique extérieur à l'atome sont alors, en général, traitées au premier ordre de la théorie des perturbations. Un tel modèle conduit à décrire les états atomiques sur une base d'états relativistes monoélectroniques, c'est-à-dire une base j-j ; mais cette base est mal adaptée à l'étude du couplage intermédiaire dans les spectres complexes, où le couplage réel est souvent très voisin du couplage Russell-Saunders. Nous montrerons que l'intérêt du formalisme des opérateurs équivalents est dû au fait qu'il est alors possible d'utiliser une base d'états L-S non relativistes.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous étudions de manière un peu plus détaillée les propriétés d'un électron relativiste soumis à un potentiel central et nous montrons comment le formalisme des opérateurs équivalents permet d'étudier de façon simple la contribution des effets relativistes à la théorie de la structure atomique.

I. HAMILTONIEN DE BREIT-DIRAC.

Dans cette partie, le premier paragraphe est consacré à l'équation de Dirac, qui repose sur un modèle à particules indépendantes ; l'étude de l'interaction entre électrons fait l'objet du second paragraphe.

A) Equation de Dirac.

1°) Hypothèses.

L'une des principales difficultés rencontrées dans une théorie quantique relativiste vient du fait que, à cause de l'équivalence entre masse et énergie, la loi de conservation du nombre de particules d'un système isolé cesse d'être valable. Il faut alors considérer divers états différant entre eux non seulement par leurs nombres quantiques, mais aussi par la nature et le nombre des particules élémentaires qui les composent, c'est-à-dire qu'il faut utiliser la théorie quantique des champs [26]. En fait, si on ne s'intéresse pas à des effets tels que le Lamb-shift ou l'anomalie gyromagnétique de l'électron, il est possible, en première approximation, de traiter de façon classique le champ électromagnétique.

Si on suppose que le noyau de l'atome est ponctuel et de masse infinie, qu'il porte une charge électrique Ze et qu'il ne possède aucun moment ni magnétique, ni électrique, l'étude se limite alors à celle du mouvement des électrons. Il s'agit alors de trouver une équation d'onde qui soit invariante dans toute transformation de Lorentz et qui, dans la limite non relativiste, se réduise à l'équation de Schrödinger. Pour satisfaire au principe de superposition cette équation doit être linéaire

en $\frac{\partial}{\partial t}$ et, de plus, pour présenter une symétrie entre les coordonnées d'espace et de temps, elle doit également être linéaire par rapport aux trois composantes de la quantité de mouvement $\vec{p}$.

Ceci a conduit DIRAC [22] à factoriser l'équation de Klein-Gordon obtenue à partir de l'invariant relativiste $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$ (m désigne la masse de la particule, E son énergie et c la vitesse de la lumière), et à poser comme hypothèse que l'équation d'onde est de la forme :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi) = H_D |\Psi) \quad \text{avec} \quad H_D = c\,\vec{\alpha}.\vec{p} + \beta mc^2 \qquad (I-1)$$

($\vec{\alpha}$ et β) désignent 4 opérateurs hermitiques n'agissant que sur les variables de spin et vérifiant les relations d'anticommutation :

$$[\alpha_i,\alpha_j]_+ = 2\delta_{ij} \qquad [\alpha_i,\beta]_+ = 0 \qquad \beta^2 = \alpha_i^2 = 1 \quad (i=1,2,3) \; . \qquad (I-2)$$

DIRAC a montré qu'il est possible de trouver une représentation matricielle de $(\vec{\alpha},\beta)$, à condition de considérer des matrices d'ordre au moins égal à 4, et que dans ce cas le choix est infini. Dans la représentation de Dirac, $\vec{\alpha}$ s'exprime en fonction des matrices $\vec{\sigma}$ de Pauli, qui sont d'ordre 2, et β fait intervenir la matrice I unitaire d'ordre 2 :

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \qquad (I-3)$$

La fonction d'onde $|\Psi)$ se présente sous la forme d'une matrice à une colonne et 4 lignes, que l'on peut noter :

$$|\Psi) = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} \qquad (I-4)$$

où Φ_1 et Φ_2 sont des vecteurs colonnes possédant deux lignes.

Puisqu'on ne considère pas la quantification du champ électromagnétique, celui-ci peut être décrit par le potentiel scalaire V et le potentiel vecteur $\vec{A}$. L'équation d'onde pour un électron de charge $(-e)$ en interaction avec ce champ électromagnétique s'obtient en effectuant les substitutions :

$$\vec{p} \to \vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A} \qquad\qquad H \to H + eV \quad .$$

L'hamiltonien de Dirac est alors le suivant :

$$H_D = c\,\vec{\alpha}.\vec{\pi} + \beta mc^2 - eV \quad . \tag{I-5}$$

Les états stationnaires d'énergie E sont obtenus par la règle de correspondance $i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to E$; ils sont donnés par les équations suivantes :

$$\begin{cases} (E + eV - mc^2)\,\Phi_1 - c(\vec{\sigma}.\vec{\pi})\,\Phi_2 = 0 \\ -\,c(\vec{\sigma}.\vec{\pi})\,\Phi_1 + (E + eV + mc^2)\,\Phi_2 = 0 \end{cases} \tag{I-6}$$

qui sont équivalentes au système (I-7) où l'on pose $2Mc^2 = E + eV + mc^2$ et $W = E - mc^2$

$$\begin{cases} \Phi_2 = \frac{1}{2Mc}\,(\vec{\sigma}.\vec{\pi})\,\Phi_1 \\ \{(\vec{\sigma}.\vec{\pi})\,\frac{1}{2M}\,(\vec{\sigma}.\vec{\pi}) - eV\}\,\Phi_1 = W\,\Phi_1 \end{cases} \tag{I-7}$$

2°) Forme covariante de l'équation de Dirac.

Le formalisme que nous venons de décrire est celui proposé originellement par DIRAC lui-même ; c'est sous cette forme que l'équation de Dirac se prête le plus facilement à un examen de ses propriétés physiques et à l'étude du passage à la limite non relativiste, c'est donc cette forme que nous avons utilisée.

Il existe une autre forme de l'équation de Dirac plus symétrique par rapport aux coordonnées d'espace et de temps et mieux adaptée aux problèmes où les questions de covariance sont prépondérantes. Nous allons en rappeler l'expression car elle nous sera utile par la suite (cf. § B-2°)).

Si on définit le quadrivecteur (γ_μ) $\mu = 1, 2, 3, 4$ par

$$\begin{aligned} \gamma_K &= -i\,\beta\,\alpha_K \qquad K = 1, 2, 3 \\ \gamma_4 &= \beta \end{aligned} \tag{I-8}$$

et si on introduit les quadrivecteurs d'espace-temps $(x_\mu) \equiv (\vec{r}, ict)$, de potentiel électromagnétique $(A_\mu) \equiv (\vec{A}, iV)$ et de moment-énergie $(p_\mu) = (\vec{p}, \frac{i}{c} E)$, l'équation de Dirac se met sous la forme :

$$\left\{ \sum_\mu \gamma_\mu \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{e}{c} A_\mu \right) - imc \right\} \Psi = 0 \tag{I-9}$$

On peut également définir un quadrivecteur densité de courant par $j_\mu \equiv -(\overline{\Psi}\, e\gamma_\mu\, \Psi)$ vérifiant l'équation de continuité $\sum_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} j_\mu = 0$.

3°) Limite non relativiste.

Dans la limite non relativiste l'énergie $|W|$ (I-7) de l'électron est très inférieure à son énergie au repos

$$\frac{|W|}{mc^2} \approx Z^2\alpha^2 << 1$$

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ désigne la constante de structure fine de l'électron.

Pour un champ électromagnétique faible on a de plus :

$$\frac{|c(\vec{\sigma}\cdot\vec{\pi})|}{mc^2} \approx Z\alpha \quad \text{et} \quad \frac{|eV|}{mc^2} \approx Z^2\alpha^2 \quad .$$

Il est alors possible de ne garder que le terme principal dans les expressions des fonctions Φ_1 et Φ_2, et de réécrire le système (I-7) sous la forme :

$$\begin{cases} \Phi_2 = \dfrac{1}{2mc} (\vec{\sigma}.\vec{\pi})\, \Phi_1 \\ \left\{ \dfrac{1}{2m} (\vec{\sigma}.\vec{\pi})\, (\vec{\sigma}.\vec{\pi}) - eV \right\} \Phi_1 = W \Phi_1 \end{cases}$$

Si on introduit le champ magnétique $\vec{\mathcal{H}}$, la seconde équation s'écrit:

$$\left\{ \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}.\vec{\mathcal{H}} - eV \right\} \Phi_1 = W \Phi_1 \qquad \text{(I-10)}$$

Dans la limite non relativiste l'équation de Dirac se réduit à l'équation de Pauli pour une particule de masse m, de charge $-e$, et de moment magnétique de spin $\vec{\mu} = -\dfrac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} = -\mu_B \vec{\sigma}$ où μ_B désigne le magnéton de Bohr.

La première équation du système précédent montre que dans la limite non relativiste le rapport des amplitudes des deux fonctions d'onde Φ_2 et Φ_1 est de l'ordre de $Z\alpha$, ce qui justifie le fait que l'on désigne Φ_1 sous le nom de "grande composante" par rapport à la "petite composante" Φ_2.

B) Interaction de Breit.

Pour étudier la structure atomique, on ne peut se limiter à la théorie de Dirac puisque celle-ci concerne un modèle à particules indépendantes. Pour traiter de manière relativiste l'interaction entre deux électrons, on dispose de méthodes d'approximation permettant d'obtenir

les corrections au terme d'interaction coulombienne $\frac{e^2}{r_{12}}$ sous forme d'un développement suivant les puissances de α .

1°) Equation de Breit.

L'approximation la plus courante utilise l'équation de BREIT [23] valable pour les atomes de charge nucléaire faible. Dans ce cas, l'hamiltonien associé à un atome à N-électrons, dont le noyau de charge Z est supposé ponctuel et immobile, est le suivant :

$$H_{BD} = \sum_{i=1}^{N} (c\,\vec{\alpha}_i.\vec{\pi}_i + \beta_i\, mc^2 - \frac{Ze^2}{r_i}) + \sum_{i<j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} + H_B \qquad (I-11)$$

$$H_B = \sum_{i<j=1}^{N} \frac{-e^2}{2r_{ij}} (\vec{\alpha}_i.\vec{\alpha}_j + \frac{1}{r_{ij}^2} (\vec{\alpha}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j.\vec{r}_{ij})) \qquad (I-12)$$

L'électrodynamique quantique permet d'obtenir l'expression exacte de l'élément de matrice associé à l'énergie d'interaction entre deux électrons ; l'opérateur effectif H_B est obtenu en ne gardant dans cette expression que l'interaction coulombienne et le terme correctif d'ordre $Z^2\alpha^2$. En effet, si on suppose connus les états propres $|n)$ d'énergie E_n de l'hamiltonien $(H_{BD} - H_B)$ on peut traiter l'interaction avec le champ électromagnétique quantifié au second ordre de la théorie des perturbations. Il apparaît deux types de termes ; le premier correspond à l'émission et à l'absorption par le même électron d'un photon virtuel et conduit à une correction d'ordre $Z^4\alpha^3$ sur l'énergie : il s'agit du Lamb-shift. Le second traduit l'émission d'un photon virtuel d'énergie $h\nu$ par le premier électron et l'absorption de ce photon par le deuxième électron ; il apporte une contribution ΔW à l'énergie E_o de l'état $|0)$; ΔW est d'ordre $Z^3\alpha^2$ et est prépondérant par rapport au terme

précédent quand $Z\alpha \ll 1$. Le calcul de ce terme fait intervenir une sommation sur tous les états propres $|n)$, chaque terme étant affecté du dénominateur $E_n + h\nu - E_o$. Pour un électron situé dans un potentiel peu attractif $Z\alpha \ll 1$, il est possible, si on restreint l'étude aux états d'énergie positive, de négliger dans le dénominateur l'expression $E_n - E_o$; le théorème de fermeture permet alors d'éliminer la sommation sur les états intermédiaires et d'écrire la correction ΔW sous la forme : $\Delta W = (0|H_B|0)$.

Il faut bien remarquer que l'hamiltonien H_B est un hamiltonien effectif, correspondant à l'échange d'un seul photon entre deux électrons d'énergie positive ; les éléments de matrice de H_B ne peuvent être calculés qu'entre des états d'énergie positive et par conséquent H_B ne peut être traité qu'au premier ordre de la théorie des perturbations. Comme l'hamiltonien H_B ne contient que les termes d'ordre $Z^2\alpha^2$ représentant l'interaction entre deux électrons, il n'est pas invariant dans une transformation de Lorentz bien que l'hamiltonien complet le soit. Une théorie totalement covariante a été formulée par BETHE et SALPETER [2)], l'équation d'onde correspondante présente quelque analogie avec l'équation de Breit mais contient une variable de plus ; en effet elle introduit, outre les positions des deux particules, une variable de temps pour chacune d'entre elles. Les variables de temps et d'espace jouent un rôle similaire, ce qui permet d'obtenir une formulation invariante par transformation de Lorentz. Cette équation d'onde est compliquée, si bien que jusqu'à présent elle n'a jamais été appliquée à l'étude des spectres à N-électrons.

2°) Interaction de Gaunt.

Une autre méthode permettant d'introduire le terme de Breit consiste à étudier l'interaction magnétique entre les deux courants créés par les électrons en mouvement.

La densité de courant au point $\vec{r_1}$ associée à l'électron 1 a pour expression $j_\mu(\vec{r_1}) = -\overline{\Psi}'_1 \, e \, \gamma_\mu(1) \, \Psi_1$; le potentiel créé au même point $\vec{r_1}$ par la densité de courant associée à l'électron 2 est donné par $A_\mu(\vec{r_1}) = \int \frac{1}{r_{12}} \, j_\mu(\vec{r_2}) \, \exp^{i\omega r_{12}/c} \, d\tau_2$, où $j_\mu(\vec{r_2}) = -\overline{\Psi}'_2 \, e \, \gamma_\mu(2) \, \Psi_2$ et $\hbar\omega = |E_2 - E'_2|$. Dans l'expression de A_μ le terme exponentiel permet de tenir compte du retardement.

L'interaction entre les deux courants de Dirac produit la perturbation :

$$\sum_{\mu=1}^{4} j_\mu(\vec{r_1}) \, A_\mu(\vec{r_1}) = (\overline{\Psi}'_1 \, \overline{\Psi}'_2 \, | \, \frac{e^2}{r_{12}} \sum_{\mu=1}^{4} \gamma_\mu(1) \, \gamma_\mu(2) \, \exp^{i\omega r_{12}/c} \, | \, \Psi_1 \, \Psi_2)$$

$$= (\overline{\Psi}'_1 \, \overline{\Psi}'_2 \, | \, \frac{e^2}{r_{12}} \, (1 - \vec{\alpha_1}.\vec{\alpha_2}) \, \exp^{i\omega r_{12}/c} \, | \, \Psi_1 \, \Psi_2) \qquad \text{(I-13)}$$

L'énergie étant conservée au cours de cette interaction, $\hbar\omega = |E_1 - E'_1|$. Si les quatre états correspondent à des états d'énergie positive $\omega r_{12}/c \approx v/c \approx Z\alpha$. En négligeant les termes de retardement, c'est-à-dire en ne gardant dans l'exponentielle que le premier terme, l'étude de l'interaction entre les deux courants de Dirac conduit à ajouter au terme "classique" d'interaction coulombienne, l'interaction de GAUNT [27]

$$H_G = \sum_{i<j=1}^{N} \frac{-e^2}{r_{ij}} \, \vec{\alpha_i}.\vec{\alpha_j} \qquad . \qquad \text{(I-14)}$$

Cet hamiltonien fait intervenir deux vecteurs de Dirac $\vec{\alpha}_i$ et $\vec{\alpha}_j$; les éléments de matrice de l'opérateur $\vec{\alpha}$ s'expriment d'après (I-3) à l'aide de la petite composante Φ_2 et de la grande composante Φ_1. Par conséquent H_G est d'ordre $Z^2\alpha^2$ par rapport à l'interaction coulombienne, et il faut tenir compte dans (I-13) des termes de retardement à l'interaction coulombienne qui sont du même ordre de grandeur. En effet :

$$\frac{e^2}{r_{12}} \exp^{i\omega r_{12}/c} \simeq \frac{e^2}{r_{12}} + i\, e^2 \frac{\omega}{c} - e^2 \frac{\omega^2}{2c^2} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

La contribution du second terme est nulle en vertu de l'orthogonalité des fonctions d'onde ; quant au troisième terme il est égal à :

$$\frac{e^2}{2c^2\hbar^2}(E_1 - E_1')(E_2 - E_2')|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = \frac{e^2}{2c^2\hbar^2}\left[H_{D_1}, [H_{D_2}, |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|]\right]$$

où H_{D_1} et H_{D_2} représentent les opérateurs de Dirac agissant sur les électrons 1 et 2. Ces commutateurs ont pour expression :

$$\frac{e^2}{2}\left(\frac{\vec{\alpha}_1 . \vec{\alpha}_2}{r_{12}} - \frac{(\vec{\alpha}_1 . \vec{r}_{12})(\vec{\alpha}_2 . \vec{r}_{12})}{r_{12}^3}\right)$$

En ajoutant ce terme à l'interaction de Gaunt (I-14), on retrouve l'expression de l'hamiltonien de Breit (I-12).

3°) Expression simplifiée de l'interaction de Breit.

Les fonctions d'onde permettant de décrire un atome à N-électrons sont dans la pratique obtenues à partir d'un modèle à particules indépendantes ; pour évaluer les éléments de matrice des opérateurs à deux particules, comme ceux qui apparaissent dans (I-11) et (I-12), il est

alors très commode d'exprimer ces opérateurs sous la forme $\sum_{K,i<j=1}^{N} (g_i^{(K)} . g_j^{(K)})$, où $g_i^{(K)}$ désigne un opérateur tensoriel de rang K agissant uniquement sur l'électron i .

Pour les opérateurs associés à l'interaction coulombienne ou à l'interaction de Gaunt, le résultat s'obtient aisément (voir par exemple ARMSTRONG [28]) ; par contre le terme $\frac{(\vec{\alpha}_1 . \vec{r}_{12})(\vec{\alpha}_2 . \vec{r}_{12})}{r_{12}^3}$ conduit à une expression nettement plus complexe.

Par ailleurs MANN et JOHNSON [29] ont évalué numériquement la contribution du terme de Gaunt et celle de l'interaction de Breit à l'énergie du niveau fondamental d'un certain nombre d'éléments de numéro atomique Z variant de 2 à 102. Ils ont montré que même pour les atomes lourds H_G est supérieur d'au moins un ordre de grandeur au terme de retardement, mais il faut se souvenir que l'expression H_B ne décrit pas correctement les interactions électroniques pour un atome lourd ($Z\alpha \approx 1$) . C'est pour ces deux raisons que dans la plupart des travaux on se contente d'étudier l'interaction de Gaunt plutôt que celle de Breit.

II. RESOLUTION DE L'EQUATION DE BREIT-DIRAC DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP CENTRAL

Pour résoudre l'équation de Breit-Dirac (I-11, I-12) nous nous sommes placés dans l'approximation du champ central. Le premier paragraphe de cette partie est consacré à l'étude des propriétés des solutions de l'équation de Dirac dans le cas d'un potentiel central. Dans le second paragraphe nous montrons comment les interactions résiduelles entre les différentes particules de l'atome ou celles entre l'atome et un champ électromagnétique externe peuvent être traitées à l'aide de la théorie des perturbations et du formalisme des opérateurs équivalents.

A) Solutions d'ordre zéro.

Comme nous l'avons déjà dit, et avec les approximations déjà faites, dans l'hypothèse du champ central, l'hamiltonien d'un atome à N-électrons est mis sous la forme suivante :

$$H = H_0 + H_p + H_B$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} h_D(i) = \sum_{i=1}^{N} c(\vec{\alpha}_i.\vec{p}_i + \beta_i mc^2 - e\,U(r_i)) \qquad \text{(I-15)}$$

$$H_p = \sum_{i=1}^{N} (e\,U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i}) + \sum_{i<j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

L'expression de H_B a été donnée dans le premier paragraphe (I-12).

Dans l'hamiltonien d'ordre zéro H_0, chaque électron se meut de façon indépendante dans un potentiel central $U(r)$ représentant le potentiel attractif dû au noyau et celui correspondant en moyenne à la

répulsion des autres électrons. Le potentiel $U(r)$ est choisi de façon telle que $(H_p + H_B)$ puisse être considéré comme une perturbation faible . Puisque le potentiel est le même pour toutes les orbitales du spectre étudié ceci facilite l'application de la théorie des perturbations, les diverses orbitales étant orthogonales. Une fois $U(r)$ choisi, il est possible d'obtenir numériquement les différentes solutions de H_0 , et de calculer à l'ordre de perturbation voulu, n'importe quelle grandeur physiquement observable.

1°) Séparation des variables.

H_0 est la somme de N hamiltoniens identiques à h_D , ce qui permet de séparer les variables électroniques et de construire les fonctions propres de H_0 à partir de celles de h_D .

Soit $|\varphi_n(i))$ la fonction propre de $h_D(i)$ associée à la valeur propre ε_n et correspondant au $i^{ème}$ électron.

$$h_D(i)\ |\varphi_n(i)) = \varepsilon_n\ |\varphi_n(i))$$

les fonctions propres $|\Psi_0)$ de H_0 , qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli, peuvent être mises sous la forme de déterminants de Slater construits sur N orbitales $|\varphi_n)$

$$|\Psi_0) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) & \cdots & \varphi_n(1) \\ \varphi_a(2) & \varphi_b(2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_a(N) & & & \varphi_n(N) \end{vmatrix} \qquad \text{(I-16)}$$

La valeur propre associée $E_0 = \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_n$ définit une "configuration relativiste".

Puisque le potentiel $U(r)$ est central, on peut montrer que $[h_D, \vec{j}] = 0$, où le moment cinétique total $\vec{j}$ d'un électron est défini par $\vec{j} = \vec{\ell} + \frac{1}{2}\vec{\sigma}$, et que $[h_D, P] = 0$, P désignant l'opérateur parité. Les fonctions propres monoélectroniques $|\varphi_n)$ peuvent être caractérisées par les nombres quantiques p_0, j et m, où p_0 désigne la parité. Si on fait apparaître, dans l'expression de $|\varphi_n)$ suivant (I-4), la "grande" et la "petite" composante, $|\varphi_n) = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$, d'après (I-10) φ_1 tend dans la limite non relativiste vers une solution de l'équation de Schrödinger, fonction propre de ℓ^2, j^2 et j_z ; en tenant compte de la séparation des variables radiales et angulaires, φ_1 peut s'écrire de façon générale: $\varphi_1 = \frac{G(r)}{r}|\frac{1}{2}\ \ell\ j\ m\rangle$; pour que la seconde équation du système (I-6) soit vérifiée, φ_2 doit être de la forme $\varphi_2 = i\,\frac{F(r)}{r}|\frac{1}{2}\ \bar{\ell}\ j\ m\rangle$ avec $\bar{\ell}=2j-\ell$. Finalement pour un électron soumis à un potentiel central, la fonction d'onde peut de façon générale s'écrire :

$$|\varphi) = \begin{pmatrix} \frac{G(r)}{r}|\frac{1}{2}\ \ell\ j\ m\rangle \\ i\,\frac{F(r)}{r}|\frac{1}{2}\ \bar{\ell}\ j\ m\rangle \end{pmatrix} \qquad \text{(I-17)}$$

Les fonctions radiales $G(r)$ et $F(r)$ sont des fonctions réelles solutions du système d'équations différentielles couplées du premier ordre :

$$\begin{cases} \left(\frac{d}{dr} + \frac{\varkappa}{r}\right) G(r) = \frac{1}{\hbar c}\left(mc^2 + \varepsilon + e\,U(r)\right) F(r) \\ \left(\frac{d}{dr} - \frac{\varkappa}{r}\right) F(r) = \frac{1}{\hbar c}\left(mc^2 - \varepsilon - e\,U(r)\right) G(r) \end{cases} \qquad \text{(I-18)}$$

avec $\varkappa = (-1)^{j+\ell+\frac{1}{2}}\left(j+\frac{1}{2}\right)$.

La condition de normalisation s'écrit :

$$\int_0^\infty \left(G(r)^2 + F(r)^2\right) dr = 1 \ .$$

La convention que nous avons choisie pour les signes de $\varkappa$, G et F est différente de celle utilisée par ARMSTRONG [28] ; signalons que dans notre convention pour les états liés $(\varepsilon < mc^2)$, G(r) et F(r) sont de signe opposé pour $r \to +\infty$.

2°) Propriétés des solutions d'un hamiltonien de Dirac correspondant à un potentiel central.

Pour un potentiel central attractif le spectre d'énergie de h_D comprend des états d'énergie négative formant un continuum et des états d'énergie positive appartenant à un spectre discret ou à un spectre continu. Les états d'énergie négative correspondent à ceux d'une particule, le positron, de même masse que l'électron mais de charge opposée et située dans le même potentiel. Les solutions d'énergie négative n'ont en elles-mêmes aucune signification physique ; c'est pour cela que DIRAC a fait l'hypothèse que l'état "vide" correspond à un nombre infini d'électrons obéissant à la statistique de Fermi-Dirac et occupant tous les états d'énergie négative ; le positron apparaît alors comme un "trou" dans l'ensemble des états d'énergie négative. Dans un tel schéma, même pour un seul électron, la théorie cesse d'être une théorie à une particule ; seule la théorie quantique des champs permet de lever une telle contradiction. Nous pouvons limiter notre étude aux états d'énergie positive tant que nous effectuons des calculs au premier ordre ; par contre, dans une étude au second ordre, la sommation sur les états intermédiaires doit être étendue aux états d'énergie quelconque.

Les états du spectre discret peuvent, de plus, être caractérisés par le nombre quantique n associé au nombre de noeuds des fonctions

radiales $G(r)$ et $F(r)$, la fonction $G_{n\ell j}(r)$ possédant $n-\ell-1$ noeuds à l'exclusion de l'origine et la fonction $F_{n\ell j}(r)$ en ayant $n - |\varkappa|$. Deux noeuds successifs de la fonction $G_{n\ell j}(r)$ sont séparés par un noeud de la fonction $F_{n\ell j}(r)$ correspondante.

Si on compare ces résultats à ceux "non relativistes" obtenus à partir de l'équation de Schrödinger, on peut remarquer que dans un traitement relativiste la description du spectre fait apparaître environ 4 fois plus de fonctions radiales que dans un traitement non relativiste. En effet, d'une part, un état $|n\ \ell\ j\ m)$ est associé à deux fonctions radiales $G(r)$ et $F(r)$, et d'autre part, à un nombre quantique orbital ℓ fixé sont associées deux valeurs $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ du moment cinétique total.

3°) Limite non relativiste.

Le comportement de la fonction d'onde monoélectronique $|\varphi)$ est donné, dans la limite non relativiste, par :

$$\varphi_1 \to \varphi_{NR} = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r)\ \left|\tfrac{1}{2}\ \ell\ j\ m\right\rangle$$
$$\text{et}\quad F_{n\ell j}(r) \to \frac{\hbar r}{2mc}\left(\frac{d}{dr}+\frac{\varkappa}{r}\right) R_{n\ell}(r) \quad . \tag{I-19}$$

La fonction φ_{NR} est alors solution de l'équation de Pauli (I-10) (cf. paragraphe (I-A-3°)), et l'énergie W , non comprise l'énergie au repos, est définie à l'ordre $Z^2\alpha^2$ pour un électron caractérisé par les nombres quantiques n et ℓ .

Pour obtenir les corrections d'ordre supérieur en $Z\alpha$, on peut, selon la méthode utilisée par AKHIEZER et BERESTETSKII [25], développer l'opérateur $\frac{1}{2MC} = \frac{1}{2mc}\left(1+\frac{W+e\,U}{2mc^2}\right)^{-1}$ introduit dans (I-7) jusqu'à

l'ordre $Z^2\alpha^2$ inclus. A cet ordre là :

$$\varphi_2 \simeq \frac{1}{2mc}\left(1-\frac{W+e\,U}{2mc^2}\right)(\vec{\sigma}.\vec{\pi})\;\varphi_1$$

et pour préserver la normalisation des fonctions d'onde

$$\varphi_1 \approx \left(1-\frac{(\vec{\sigma}.\vec{\pi})(\vec{\sigma}.\vec{\pi})}{8m^2c^2}\right)\varphi_{NR} \quad .$$

Cette étude de l'énergie jusqu'aux termes d'ordre $Z^4\alpha^4$ inclus est appelée seconde limite de Pauli ; elle est équivalente à l'introduction dans l'équation de Pauli des hamiltoniens effectifs suivants, à condition de considérer les fonctions non relativistes φ_{NR} :

- correction à l'énergie cinétique des électrons

$$\sum_i \frac{-p_i^4}{8m^3c^2} \quad ,$$

- terme de Darwin [30]

$$\sum_i \frac{+\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla_i^2(-e\,U) \quad ,$$

- interaction spin-orbite

$$\sum_i \frac{\hbar}{2m^2c^2}(\vec{\nabla}_i(-e\,U)\times\vec{p}_i).\vec{s}_i = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r_i}\frac{d(-e\,U)}{dr_i}\,\vec{s}_i.\vec{\ell}_i \qquad \text{(I-20a)}$$

Pour un électron en interaction avec un potentiel vecteur externe, il apparaît de plus la correction de BREIT [31] - MARGENAU [32]

$$-\sum_i \frac{e\hbar}{2m^2c^3}\frac{p_i^2}{2m}(\vec{\ell}_i+2\vec{s}_i).\vec{\mathcal{H}} - \sum_i \frac{e\hbar}{2m^2c^3}\{\vec{\nabla}_i(-e\,U)\times\vec{s}_i\}.\vec{A} \qquad \text{(I-20b)}$$

La même méthode permet d'obtenir la seconde limite de Pauli de l'hamiltonien perturbateur $H_p + H_B$. Le terme $\sum_i e\, U(r_i)$ est identique au signe près à celui contenu dans H_0 ; la seconde limite de Pauli en est donnée par les expressions (I-20a) changées de signe. La seconde limite de Pauli du terme $\sum_i \frac{-Ze^2}{r_i}$ s'obtient facilement en remplaçant dans les équations (I-20a) $-e\, U(r)$ par $\frac{-Ze^2}{r}$. Dans la seconde limite de Pauli les termes correspondant au potentiel hydrogénoïde $\sum_i \frac{-Ze^2}{r_i}$ sont donc les suivants :

$$\sum_i \left(\frac{-Ze^2}{r_i} + \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2}\, \pi\, \delta(\vec{r}_i) + \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i^3}\, \vec{s}_i . \vec{\ell}_i \right) \quad . \qquad \text{(I-20c)}$$

L'étude dans la seconde limite de Pauli du terme d'interaction coulombienne $\sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ fait apparaître les opérateurs suivants :

- terme "classique" d'interaction coulombienne

$$\sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad ,$$

- terme de Darwin

$$\sum_{i<j} \frac{-\pi e^2 \hbar^2}{m^2c^2}\, \delta(\vec{r}_{ij}) \quad \text{où} \quad \vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i \quad ,$$

- opérateur à deux particules d'interaction spin-orbite

$$\sum_{i<j} \frac{\hbar}{2m^2c^2} \frac{e^2}{r_{ij}^3} \left[(\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i) . \vec{s}_i + (\vec{r}_{ji} \times \vec{p}_j) . \vec{s}_j \right] \quad . \qquad \text{(I-21a)}$$

L'hamiltonien de Breit H_B étant d'ordre $Z^2\alpha^2$ par rapport au terme d'interaction coulombienne, il suffit de garder dans ce cas le

premier terme apparaissant dans l'expression de la limite non relativiste. Ceci conduit aux interactions suivantes :

- interaction spin-autre-orbite

$$\sum_{i<j} \frac{\hbar}{m^2c^2} \frac{e^2}{r_{ij}^3} \left[(\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_i).\vec{s}_j + (\vec{r}_{ji} \times \vec{p}_j).\vec{s}_i \right] \quad ,$$

- interaction orbite-orbite

$$\sum_{i<j} \frac{-1}{2m^2c^2} \frac{e^2}{r_{ij}} \left(\vec{p}_i.\vec{p}_j + \frac{\vec{r}_{ij}(\vec{r}_{ij}.\vec{p}_i).\vec{p}_j}{r_{ij}^2} \right) \quad ,$$

- interaction spin-spin

$$\sum_{i<j} \frac{\hbar^2}{m^2c^2} \frac{e^2}{r_{ij}^3} \left(\vec{s}_i.\vec{s}_j - \frac{3(\vec{s}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{s}_j.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \quad ,$$

- interaction spin-spin contact

$$\sum_{i<j} - \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2} \frac{8\pi}{3} (\vec{s}_i.\vec{s}_j)\, \delta(\vec{r}_{ij}) \quad .$$

(I-21b)

L'ensemble des opérateurs effectifs monoélectroniques (I-20) et biélectroniques (I-21) constitue l'hamiltonien "classique" de Breit-Pauli H_{BP} ; celui-ci permet d'étudier, à l'aide des fonctions d'onde non relativistes, la contribution des effets relativistes, ces derniers étant introduits dans l'hamiltonien sous forme de termes perturbateurs (cf. Introduction).

B) Théorie des perturbations et formalisme des opérateurs équivalents.

Le potentiel $U(r)$ introduit dans l'hypothèse du champ central est un intermédiaire de calcul rendant applicable la théorie des perturbations. Si on effectue les calculs jusqu'à un ordre de perturbation suffisamment élevé, le choix de $U(r)$ importe peu, à condition que la série des différents ordres de perturbation converge. Or, en pratique, on se limite le plus souvent à un calcul des énergies au premier ordre ; rappelons d'ailleurs que l'hamiltonien de Breit ne peut être traité qu'au premier ordre (cf. I-B-1°)). La correction d'ordre un sur les énergies est obtenue en diagonalisant la matrice de H_p+H_B construite sur l'ensemble des états appartenant à une même "configuration", c'est-à-dire correspondant à une même valeur propre de H_0 .

L'hamiltonien d'ordre zéro étant une somme d'hamiltoniens de Dirac, ceci conduirait logiquement à utiliser une base j-j . Cependant le formalisme des opérateurs équivalents, initialement introduit par SANDARS et BECK [33] pour l'étude de la structure hyperfine, permet de travailler simplement en utilisant une base L-S .

Dans ce paragraphe nous introduisons tout d'abord la notion d'opérateur équivalent, puis nous donnons l'expression générale d'un tel opérateur. Nous montrons comment ce formalisme permet d'obtenir simplement, sous une forme tensorielle, l'expression des opérateurs qui apparaissent dans une étude "classique". A titre d'exemple, nous définissons la constante de couplage spin-orbite.

1°) Formalisme des opérateurs équivalents.

Le choix d'une base j-j est mal adapté à l'étude des spectres complexes, où le couplage réel est très voisin, en général, du couplage Russell-Saunders. L'utilisation d'une telle base rend donc inévitables les calculs de couplage intermédiaire mais aussi de mélange de "configurations relativistes". En effet, à la configuration classique $n\ell^N$ sont associées les configurations $(n\ell j_+)^{N-x}\ (n\ell j_-)^x$ d'énergie voisine ($j_\pm = \ell \pm \frac{1}{2}$ et $N-2\ell-2 \leqslant x \leqslant 2\ell$ et $0 \leqslant x \leqslant N$) . D'autre part, les divers opérateurs qui apparaissent dans l'étude de la structure atomique - comme par exemple les opérateurs de structure fine ou hyperfine - ont une expression non relativiste H_{NR} bien connue des expérimentateurs. C'est pourquoi la plupart des résultats expérimentaux sont analysés conformément à une description non relativiste des états et des opérateurs. Les deux raisons ci-dessus justifient l'introduction du formalisme des opérateurs équivalents ; ceci a pour principal intérêt de rendre possible l'utilisation d'une base d'états non relativistes et de permettre d'écrire l'opérateur relativiste sous une forme très voisine de celle de l'opérateur "classique".

Si $|\Psi)$ désigne un état relativiste associé dans la limite non relativiste à l'état $|\Psi\rangle$, l'opérateur équivalent H_E à l'opérateur relativiste H_R est défini par :

$$(\Psi|H_R|\Psi') = \langle\Psi|H_E|\Psi'\rangle \qquad \text{(I-22)}$$

Pour pouvoir utiliser de façon simple l'algèbre de RACAH [12], on écrit l'opérateur H_E sous la forme de combinaison linéaire d'opérateurs

ayant des propriétés tensorielles bien définies dans les espaces $R(3)$ associés aux moments angulaires

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \qquad \vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \qquad \vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$$

Les opérateurs H_E et H_{NR} ont alors une expression analogue, si bien que la comparaison entre H_E et H_{NR} met en évidence la contribution des effets relativistes à des interactions "classiquement" bien connues.

2°) Forme générale d'un opérateur équivalent.

ARMSTRONG et FENEUILLE [34] ont présenté une étude détaillée du formalisme des opérateurs équivalents ; nous rappelons ici brièvement la forme générale d'un opérateur équivalent.

Le théorème de Wigner-Eckart permet d'écrire l'opérateur équivalent $R_Q^{(K)}$ à un opérateur relativiste monoélectronique $V_Q^{(K)} = \sum_i v_{i\,Q}^{(K)}$ de rang total K, sous la forme suivante :

$$R_Q^{(K)} = \sum_{\varkappa k, n\ell, n'\ell'} A^K_{\varkappa k}(n\ell\,;\, n'\ell') \sum_i w_i^{(\varkappa k)K}(n\ell\,,\, n'\ell') \qquad \text{(I-23)}$$

la sommation sur n et n' porte aussi bien sur des entiers positifs (spectre discret) que sur un indice continu (associé aux états du continuum).

Les opérateurs tensoriels doubles sont ceux introduits par FENEUILLE [35] et définis par leurs éléments de matrice réduits :

$$\langle n_a\ell_a \,\|\, w^{(\varkappa k)}(n\ell,n'\ell') \,\|\, n_b\ell_b\rangle = \delta(n_a\ell_a,n\ell)\ \delta(n_b\ell_b,n'\ell')[\varkappa,k]^{\frac{1}{2}}$$

où $[a, b, c, \ldots] \equiv (2a+1)(2b+1)(2c+1).....$

Les coefficients $A^{K}_{\varkappa k}(n\ell\,;\,n'\ell')$ s'expriment en fonction des éléments de matrice réduits $(n\ell j \,\|\, v^{(K)} \,\|\, n'\ell'j')$ de l'opérateur $v^{(K)}$ calculés entre états relativistes et font apparaître les fonctions radiales relativistes.

Ce résultat se généralise facilement au cas d'un opérateur associé à une interaction à N-corps . L'opérateur équivalent se présente sous la forme $H_E = \sum_x a_x A_x$. Dans cette expression a_x est un opérateur tensoriel défini sur l'espace des états non relativistes ; il s'exprime comme le couplage de N opérateurs $w^{(\varkappa k)}$ agissant sur N électrons différents. Quant au coefficient A_x il fait intervenir les intégrales radiales des fonctions relativistes.

3°) Limite non relativiste.

Connaissant l'expression de l'opérateur H_E équivalent à un opérateur relativiste donné H_R , on peut très simplement obtenir sous une forme tensorielle l'expression de la limite non relativiste H_{NR} de cet opérateur. Il suffit de développer les fonctions radiales G et F , apparaissant dans les coefficients A_x , suivant les puissances croissantes de $Z\alpha$ (cf. équation I-19). Les coefficients A_x s'expriment alors en fonction d'intégrales radiales portant sur les fonctions non relativistes $R_{n\ell}$.

C'est par la méthode que nous venons de décrire que ARMSTRONG [36-37] et FENEUILLE [38] ont obtenu l'écriture sous forme tensorielle de l'hamiltonien de Breit-Pauli ; leurs résultats permettent l'étude des interactions magnétiques dans des configurations mélangées et font apparaître

des opérateurs à deux particules, provenant du terme relativiste d'interaction coulombienne, qui n'ont pas leur équivalent dans la limite de Pauli.

4°) Exemple d'opérateur équivalent : interaction spin-orbite.

L'interaction spin-orbite est d'origine relativiste - (ici le mot relativiste a un sens plus général que celui défini dans l'introduction) - puisqu'elle n'apparaît pas dans l'équation de Schrödinger mais dans la seconde limite de Pauli (I-20a). Pour les éléments situés au milieu ou à la fin du tableau périodique, cette interaction est prépondérante devant les autres interactions magnétiques, si bien que dans l'étude "classique" de la structure fine, on introduit en général l'opérateur effectif monoélectronique $\sum_i \xi(r_i)\ \vec{s}_i.\vec{\ell}_i$. En fait des opérateurs à deux corps ont la même dépendance angulaire que celle de l'opérateur ci-dessus, comme l'ont montré BLUME et WATSON [39-40] ; ceci rend incorrecte toute étude "classique" au second ordre des termes faisant apparaître l'interaction spin-orbite, si cette dernière est limitée aux seuls opérateurs monoélectroniques.

Dans notre travail nous avons été amenés à obtenir de façon tout à fait générale l'expression de la constante de couplage spin-orbite. Pour la configuration $C(n\ell)^N\,(n'\ell')^{N'}$ où C désigne un ensemble de couches complètes, la constante de couplage spin-orbite $\xi(n\ell)$ de l'électron $n\ell$ sera définie comme étant la grandeur radiale associée à l'opérateur :

$$\sum_i \vec{s}_i.\vec{\ell}_i = -\left[\frac{1}{2}\,\ell(\ell+1)(2\ell+1)\right]^{\frac{1}{2}} \sum_i w_i^{(11)0}\,(n\ell,n\ell) \quad . \qquad \text{(I-24)}$$

L'hamiltonien H_0 écrit sous forme d'opérateur équivalent apporte la contribution :

$$\xi_{H_0}(n\ell) = \frac{2}{[\ell]} \left(\varepsilon_{n\ell j_+} - \varepsilon_{n\ell j_-}\right) \qquad \text{(I-25)}$$

où ε désigne les valeurs propres de l'hamiltonien monoélectronique h_D.

L'opérateur équivalent associé au potentiel central $\sum_i (e\,U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i})$ et aux termes directs de l'interaction coulombienne du type

$$\sum_{i<j} w_i^{(00)0}(n_a\ell_a, n_a\ell_a) \cdot w_j^{(00)0}(n\ell, n\ell)$$

où $n_a\ell_a$ désigne un électron du coeur $(n_c\ell_c)$ ou un électron des couches ouvertes $(n'\ell'$ ou $n\ell)$, permet de définir le potentiel :

$$\left.\begin{aligned} V_{n\ell}(r) = -U(r) + \frac{Ze}{r} &- \sum_{n_c\ell_c} \sum_{j_1} [j_1] \int_0^\infty \frac{e}{r_>} (G^2+F^2)_{n_c\ell_c j_1}(r_2)\, dr_2 \\ &- \frac{N'}{2[\ell']} \sum_{j_1} [j_1] \int_0^\infty \frac{e}{r_>} (G^2+F^2)_{n'\ell' j_1}(r_2)\, dr_2 \\ &- \frac{N-1}{2[\ell]} \sum_{j_1} [j_1] \int_0^\infty \frac{e}{r_>} (G^2+F^2)_{n\ell j_1}(r_2)\, dr_2 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(I-26)}$$

où $r_> = r$ pour $r > r_2$

$= r_2$ pour $r < r_2$.

A ce potentiel correspond une contribution à la constante de couplage spin-orbite de la forme :

$$\xi_{V_{n\ell}}(n\ell) = -e\,\frac{2}{[\ell]} \left[\int_0^\infty (G^2+F^2)_{n\ell j_+}(r)\; V_{n\ell}(r)\, dr - \int_0^\infty (G^2+F^2)_{n\ell j_-}(r)\; V_{n\ell}(r)\, dr\right]$$

(I-27)

Dans la limite non relativiste cette constante est égale à :

$$\xi^{NR}_{V_{n\ell}}(n\ell) = \frac{\hbar^2}{2mc^2}\int_0^\infty R^2_{n\ell}(r)\,\frac{1}{r}\,\frac{d}{dr}\,(-e\,V^{NR}_{n\ell}(r))\,dr \quad . \qquad \text{(I-28)}$$

Dans cette expression $V^{NR}_{n\ell}$ est déduit de l'équation (I-26) en effectuant la substitution suivante :

$$\sum_{j_1}[j_1]\,(G^2+F^2)_{n_a\ell_a j_1}(r) \;\rightarrow\; 2[\ell_a]\,R^2_{n_a\ell_a}(r) \quad .$$

La partie d'échange de l'interaction coulombienne, qui est associée aux opérateurs

$$\sum_{i<j} w_i^{(\kappa_1 k_1)K}(n_c\ell_c,n\ell)\;.\;w_j^{(\kappa_2 k_2)K}(n\ell,n_c\ell_c)$$

apporte également une contribution à l'interaction spin-orbite. Nous avons montré que celle-ci est de la forme

$$\xi_{Ech}(n\ell) = \sqrt{\frac{6}{\ell(\ell+1)(2\ell+1)}}\sum_{n_c\ell_c}\sum_{j_1 j_2 K}(-1)^{\ell+j_2+\frac{3}{2}}[j_1,j_2]\begin{Bmatrix}\frac{1}{2} & \ell & j_2\\ \ell & \frac{1}{2} & 1\end{Bmatrix} \qquad \text{(I-29)}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & K & j_2\\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}^2 G^K(n_c\ell_c j_1, n\ell j_2)$$

Dans cette expression $\begin{pmatrix} a & b & c\\ d & e & f\end{pmatrix}$ et $\begin{Bmatrix} a & b & c\\ d & e & f\end{Bmatrix}$ désignent respectivement des symboles 3-j et 6-j [12] et l'intégrale G^K est définie par

$$G^K(a,b) = e^2\int_0^\infty\int_0^\infty (G_aG_b+F_aF_b)(r_1)\,\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}\,(G_aG_b+F_aF_b)(r_2)\,dr_1\,dr_2 \quad .$$

Dans la limite non relativiste $\xi_{Ech}(n\ell)$ fait intervenir les intégrales V^K et N^K définies par BLUME et WATSON [39-40] et obtenues dans l'étude "classique" de l'interaction spin-autre-orbite et de l'interaction

spin-orbite à deux particules ; dans l'étude relativiste la contribution du terme d'échange couche ouverte - couche fermée de la partie de l'opérateur de Breit associée à l'opérateur spin-autre-orbite est égale à deux fois celle de l'opérateur interaction électrostatique. Nous ne donnons pas l'expression de la contribution totale du terme de Breit à la constante de couplage spin-orbite car celle-ci n'est pas très simple, et nous ne l'avons pas utilisée sous sa forme la plus générale.

L'examen des expressions (I-26) et (I-27) montre qu'une évaluation numérique de la constante de couplage spin-orbite ne peut être très précise ; en effet elle fait intervenir des différences d'intégrales du même ordre de grandeur, parce qu'elles portent sur des orbitales qui ne diffèrent que par le nombre quantique j .

CHAPITRE 2

METHODE DU POTENTIEL CENTRAL PARAMETRIQUE

Dans ce chapitre nous présentons la méthode que nous avons utilisée pour obtenir des fonctions d'onde atomiques relativistes. Ce travail est une extension au cas relativiste de la méthode du potentiel paramétrique mise au point par KLAPISCH [14-15] ; cette méthode repose sur l'hypothèse du champ central. A priori le choix du potentiel $U(r)$ importe peu, si on effectue les calculs jusqu'à un ordre de perturbation suffisamment élevé, et si la série des différents ordres de perturbation converge ; KATO [41] a montré que la seconde condition est réalisée si $U(r)$ n'a pas de pôle supérieur à $\frac{1}{r}$. Cependant dans la pratique on se limite le plus souvent à un calcul au premier ordre, parfois au second, et par conséquent la qualité des résultats obtenus dépend fortement du potentiel $U(r)$. Dans la première partie nous rappelons quelles sont les formes le plus souvent choisies pour décrire le potentiel ; dans la seconde partie nous introduisons les notions de critère de qualité et de potentiel optimal, ces deux notions étant étroitement liées. La formule analytique introduite par KLAPISCH pour décrire le potentiel est donnée dans la troisième partie. Enfin, dans les deux dernières

parties nous montrons comment est obtenu le potentiel optimal, et quelles en sont les propriétés, avant de présenter les méthodes de calcul numérique utilisées dans notre travail.

I. POTENTIELS ASSOCIES A DIVERS MODELES A PARTICULES INDEPENDANTES

La méthode la plus souvent utilisée en spectroscopie atomique pour déterminer les fonctions d'onde est celle de HARTREE-FOCK [42]. Le premier paragraphe présente le potentiel correspondant, ainsi que diverses approximations permettant de définir un potentiel local.

Dans le second paragraphe nous décrivons brièvement les potentiels introduits par d'autres auteurs.

A) Méthodes du champ auto-cohérent .

Dans un modèle à particules indépendantes il est possible de représenter une fonction d'onde de l'atome par un déterminant de Slater Ψ , construit sur les orbitales φ_j (I-16). L'énergie E est alors une fonctionnelle de Ψ et le principe variationnel permet de définir la "meilleure" fonction d'onde Ψ d'un type de symétrie donné comme étant celle qui rend stationnaire l'énergie totale E . De nombreux calculs reposent sur cette forme particulière d'utilisation du principe variationnel, et on les désigne sous le nom de "méthodes du champ auto-cohérent" ou "Self-Consistent-Fields" (SCF).

Les équations de Hartree-Fock sont obtenues en écrivant que l'énergie totale E est stationnaire par rapport à toute variation des fonctions d'onde φ_j ; elles permettent de définir le potentiel suivant :

$$U^{HF}(\vec{r}_i) = \frac{+Ze}{r_i} + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} \, d\tau_j + U^{HF}_{ex}(\vec{r}_i) \qquad \text{(II-1)}$$

où la densité de charge $\rho(\vec{r})$ est donnée par

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_j |\varphi_j(\vec{r})|^2 = \sum_j \rho_j(\vec{r})$$

la sommation s'effectuant sur toutes les orbitales occupées.
Le potentiel U^{HF}_{ex} est un potentiel d'échange non local défini pour l'orbitale φ_i par :

$$U^{HF}_{ex}(\vec{r}_i)\, \varphi_i(\vec{r}_i) = + e \sum_j \int \frac{\overline{\varphi_j}(\vec{r}_j)\, \varphi_i(\vec{r}_j)}{r_{ij}} \, d\tau_j \, \varphi_j(\vec{r}_i) \qquad \text{(II-2)}$$

De nombreux calculs Hartree-Fock relativistes ont été effectués ces dernières années ; nous ne citons ici que les plus connus. Le premier en date est celui effectué sur le mercure par MAYERS [43] ; MANN [44] et WABER [45] se sont intéressés aux éléments superlourds. Notons également les travaux de COULTHARD [46], KIM [47] et ceux de MAYERS, DESCLAUX et O'BRIEN [48].

Dans la méthode Hartree-Fock le terme d'échange a une forme complexe, ce qui conduit à des calculs longs, même sur les ordinateurs les plus modernes. C'est pour cette raison qu'on utilise un grand nombre d'approximations du terme d'échange basées en général sur l'étude statistique d'un gaz d'électrons. Les principales approximations sont présentées ci-dessous :

- La méthode de HARTREE [42] consiste à négliger totalement le terme d'échange et à remplacer le potentiel obtenu $U^H(\vec{r}_i)$ par sa valeur moyenne sur la sphère de rayon r_i, afin d'obtenir un potentiel central. Le potentiel de Hartree est ainsi défini par :

$$U^H(r_i) = + \frac{Ze}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(r_j)}{r_>} \, dr_j \qquad \text{(II-3)}$$

où la densité radiale d'électrons $\rho(r)$ est égale à :

$$\rho_j(r) = \int \rho_j(\vec{r}) \, r^2 \, d\Omega \quad .$$

Un tel potentiel n'est pas hermitique, si bien que les orbitales correspondantes ne sont pas orthogonales.

- L'approximation de SLATER [49] permet de construire un potentiel d'échange local en moyennant le potentiel non local de Hartree-Fock sur les diverses orbitales, les poids étant égaux à la densité $\rho(\vec{r})$ de chacune des orbitales ; ceci conduit au potentiel :

$$\langle U_{ex}^{HF}(\vec{r}) \rangle = \frac{\sum_i \overline{\varphi}_i(\vec{r}) \, U_{ex}^{HF}(\vec{r}) \, \varphi_i(\vec{r})}{\sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2} \qquad \text{(II-4)}$$

Pour simplifier cette expression SLATER a approximé les orbitales atomiques φ par des ondes planes, ce qui revient à considérer les électrons de l'atome comme un gaz d'électrons libres. Le potentiel correspondant, moyenné sur toutes les valeurs qu'il prend sur la sphère de rayon r et sur la sphère de Fermi définie dans l'espace des moments, a pour expression :

$$U_{ex}^S(r) = - \frac{3}{2} \left[\frac{3}{4\pi^2 r^2} \rho(r) \right]^{1/3} \qquad \text{(II-5)}$$

Ce potentiel s'ajoute à celui de Hartree (II-3) ; le potentiel résultant dépend de la densité radiale de charges et, par conséquent, les équations permettant d'obtenir les fonctions d'onde sont partiellement autocohérentes. Dans cette approximation, les équations ont l'avantage d'être plus simples à résoudre que les équations de Hartree-Fock, surtout pour des spectres comportant un grand nombre d'électrons. On désigne habituellement cette approximation sous le nom de méthode Hartree-Fock-Slater (HFS). Dans un traitement relativiste la densité radiale de charge s'exprime à l'aide des fonctions radiales relativistes G et F (I-18) par: $\rho_j(r) = G_j^2(r) + F_j^2(r)$. Un exemple d'application de cette méthode est donné par les travaux de LIBERMAN, WABER et CROMER [50]. L'inconvénient de la méthode HFS est que, loin du noyau, le potentiel décroît plus vite que $\frac{1}{r}$; la correction de LATTER [51] consiste à remplacer la forme asymptotique du potentiel par l'expression $\frac{e}{r}$, mais ceci introduit une discontinuité dans la dérivée du potentiel.

- Dans l'obtention du potentiel de Slater le principe variationnel - qui conduit aux équations de Hartree-Fock - est appliqué avant qu'on ne donne une approximation du terme d'échange. KOHN et SHAM [52] ont procédé de façon inverse : ils ont tout d'abord obtenu une expression approchée de l'énergie dans le cas d'un gaz d'électrons, puis ils ont déterminé les orbitales qui rendent minimale cette énergie, ce qui conduit au potentiel

$$U_{ex}^{KS}(r) = \frac{2}{3} U_{ex}^{S}(r) \qquad \text{(II-7)}$$

B) Potentiels Paramétrisés.

Parmi toutes les approximations du terme d'échange que nous venons de décrire, on ignore quelle est celle qui correspond au "meilleur" potentiel local. C'est pourquoi ROSÉN et LINDGREN [53] ont utilisé le principe variationnel pour définir le "meilleur" potentiel d'échange et ont introduit un potentiel paramétrisé de la forme :

$$U_{ex}^{OHFS}(r) = -\frac{3}{2}\frac{c}{r}\left[\frac{3r^n \rho(r)^m}{4\pi^2}\right]^{1/3} \qquad \text{(II-8)}$$

où les paramètres c , n et m sont obtenus en minimisant l'énergie totale du niveau étudié.

Parmi les divers potentiels que nous venons de décrire, le potentiel de Hartree-Fock est le plus satisfaisant ; mais à partir du moment où on utilise une forme approchée du terme d'échange, le potentiel n'est plus totalement autocohérent, si bien qu'il perd une partie de sa signification physique. Pour le potentiel de ROSÉN et LINDGREN, seul le terme d'échange est donné sous une forme paramétrique ; on peut considérer de façon plus générale des potentiels totalement donnés sous cette forme. Les méthodes correspondantes n'ont alors aucun point commun avec les méthodes SCF ; nous décrivons ci-dessous les principales d'entre elles.

- Un premier type de calculs utilise le potentiel de THOMAS-FERMI [54] associé à un modèle statistique de l'atome. Nous rappelons que celui-ci est de la forme :

$$U^{TF}(r) = \begin{cases} \alpha \frac{Ze}{r} \Phi(\mu r) + V_0 & \text{pour} \quad r \leqslant r_A \\ 0 & \text{pour} \quad r > r_A \end{cases} \qquad \text{(II-9)}$$

où r_A est le rayon de l'atome, V_0 une constante, α la constante de structure fine et $\mu = 4\alpha \left(\frac{2Z}{9\pi^2}\right)^{1/3}$. La fonction $\Phi(x)$ est solution de l'équation différentielle

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = x\left(D + \frac{\Phi^{\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}}\right)^3 \quad \text{où} \quad D = \left(\frac{3}{32\pi^2}\right)^{1/3} Z^{-2/3} \qquad \text{(II-10)}$$

obtenue à partir de l'équation de Poisson reliant le potentiel à la densité de charge ; la résolution de cette équation est obtenue numériquement.

REITZ [6] a appliqué le modèle de Thomas-Fermi à une étude relativiste. D'autres auteurs, comme par exemple EISSNER et NUSSBAUMER [55], dans une étude "classique", ont utilisé un potentiel de ce type avec facteur d'échelle, en remplacant μ par $\lambda\mu$; le facteur λ est optimisé soit en minimisant l'énergie totale du niveau étudié, soit en ajustant les spectres d'énergie calculés et observés.

- DAREWYCH, GREEN et SELLIN [56] ont également introduit une formule analytique dépendant de deux paramètres pour un atome de charge nucléaire Z ayant N électrons :

$$U(r) = \frac{-e}{r}\{(N-1)\,\Phi(r) - Z\}$$
$$\Phi(r) = 1 - 1 \,/\, [(e^{r/d} - 1)H+1] \qquad \text{(II-11)}$$

Les paramètres d et H sont ajustés de façon à reproduire au mieux les valeurs des énergies monoélectroniques déduites soit de calculs Hartree-Fock relativistes, soit de valeurs expérimentales [57].

- Le potentiel introduit par KLAPISCH [14-15] dans un traitement non relativiste, traduit la structure en couches des différents électrons

de l'atome, l'électron externe étant soumis au potentiel créé par le noyau et le coeur formé par les autres électrons. Connaissant dans un modèle hydrogénoïde la densité de charge associée au coeur, il est possible de calculer le potentiel qui y correspond et par conséquent d'associer à l'introduction du potentiel une interprétation physique. Ce potentiel nous a paru être bien adapté à tout travail concernant l'ensemble des propriétés d'un spectre donné, aussi c'est lui que nous avons choisi dans notre travail. Dans la troisième partie de ce chapitre nous reviendrons sur la description de ce potentiel ; auparavant nous définissons les notions de potentiel optimal et de critère de qualité.

II. NOTIONS DE CRITERE DE QUALITE ET DE POTENTIEL OPTIMAL.

Nous avons vu que l'introduction d'un modèle à particules indépendantes et d'un potentiel $U(r)$ est un intermédiaire de calcul permettant d'obtenir des solutions approchées de l'hamiltonien de l'atome. La qualité des résultats obtenus dans des calculs au premier ou au second ordre, peut dépendre très fortement du potentiel $U(r)$ choisi, ce qui conduit à introduire la notion de critère de qualité.

A) Définition d'un critère de qualité et du potentiel optimal.

Un critère de qualité est destiné à juger si une approximation donnée est suffisamment proche de la solution exacte. Le potentiel $U(r)$ n'étant pas une grandeur caractéristique de l'atome, le critère

de qualité ne peut porter sur le potentiel lui-même. Mais ce dernier permet de calculer la valeur de toutes les grandeurs observables dans l'atome, telles par exemple les énergies, les structures hyperfines ou les probabilités de transition ; c'est par l'intermédiaire de ces grandeurs que s'introduit la notion de critère de qualité. La plupart des critères fréquemment utilisés sont basés sur le calcul de l'énergie ; mais on ne peut affirmer que le potentiel qui permet d'obtenir les "meilleures" énergies - c'est-à-dire des grandeurs liées à la valeur moyenne $\langle \frac{1}{r} \rangle$ - soit le mieux adapté à l'étude d'autres grandeurs, comme par exemple la structure hyperfine, qui dépendent de $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$, ou les forces d'oscillateur qui, dans la forme "longueur du dipole", varient comme $\langle r \rangle$.

Pour définir mathématiquement un critère de qualité portant sur une certaine grandeur g , on lui associe une fonctionnelle $S(g)$, la valeur optimale g étant celle qui rend minimale la fonctionnelle S . Si on choisit d'étudier le minimum de la fonctionnelle S , c'est parce qu'on dispose de nombreuses méthodes numériques permettant de trouver le minimum d'une fonction dont on sait calculer la valeur en tout point.

Dans notre travail nous avons utilisé deux critères, tous deux basés sur l'étude de l'énergie. Ayant choisi un potentiel $U(r)$ pour décrire un spectre, il est possible de calculer les valeurs des énergies E des différents niveaux de ce spectre et d'obtenir la valeur d'une fonctionnelle $S(E)$; celle-ci sera de façon indirecte une fonctionnelle du potentiel. Le potentiel optimal suivant le critère S choisi est, par définition, celui qui rend minimale la fonctionnelle $S(E)$. Nous

allons introduire ces deux critères et donner pour chacun l'expression de la fonctionnelle qui y est associée.

B) Critère Variationnel.

Ce critère (CV) consiste à minimiser l'énergie totale $E^{(p)}$ calculée à un ordre p choisi, soit du niveau fondamental, soit de la moyenne de la configuration fondamentale du spectre étudié. L'intérêt d'un tel critère est qu'il permet d'effectuer des calculs a priori, sans aucune référence aux valeurs expérimentales. La fonctionnelle associée est :

$$S = E^{(p)} \qquad \text{(II-12)}$$

Pour des spectres simples ne comportant qu'un seul niveau dans leur configuration fondamentale, $E^{(p)}$ désigne l'énergie totale de ce niveau ; ainsi dans le cas du xénon ou du césium nous avons étudié respectivement les niveaux $5p^6\ {}^1S_0$ et $6s\ {}^2S_{1/2}$.

Dans le cas des spectres à plusieurs électrons optiques, il est souvent plus facile de minimiser l'énergie moyenne de la configuration fondamentale. Ainsi pour le plomb, où le couplage est voisin du couplage j-j , nous avons pu étudier séparément les trois "configurations relativistes" $(6p_{1/2})^2$, $6p_{1/2}\,6p_{3/2}$ et $(6p_{3/2})^2$. Dans la majorité des cas le couplage réel est très différent du couplage j-j et il est préférable d'étudier l'énergie moyenne d'une configuration au sens "classique" du terme. Ainsi l'énergie moyenne de la configuration $n\ell$ est obtenue à partir de l'énergie des configurations $(n\ell j_+)^{N-x}\,(n\ell j_-)^x$

affectées des poids

$$\frac{(2\ell+2)!\ (2\ell)!}{(2\ell+2-N+x)!\ (N-x)!\ (2\ell-x)!\ x!} \qquad \text{(II-13)}$$

c'est par exemple ce que nous avons fait pour la configuration $6p^3$ du bismuth.

C) Critère Spectroscopique.

Le second critère que nous avons utilisé est le Critère Spectroscopique (CS). Il consiste à minimiser l'écart quadratique moyen entre les énergies calculées à l'ordre p , et les énergies expérimentales correspondantes, pour un certain nombre N de niveaux i du spectre considéré. Il présente l'intérêt qu'il permet d'utiliser la grande quantité d'informations contenues dans un spectre d'énergie, pour en déduire d'autres grandeurs atomiques. La fonctionnelle associée est :

$$S = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(E_i^{(p)} - E_i^{exp}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II-14)}$$

La difficulté d'un tel critère réside dans le calcul des énergies des niveaux. En effet si on utilise une base j-j , il faut effectuer des calculs de couplage intermédiaire et de mélange explicite de configurations. Le couplage étant très différent du couplage j-j , l'affectation des énergies calculées à des niveaux expérimentaux classés selon une base j-j est difficile.

Dans une autre approche on peut travailler sur une base "classique" L-S et utiliser le formalisme des opérateurs équivalents. Dans le premier chapitre (II-B-4°)) nous avons vu qu'il est alors difficile d'obtenir

avec précision la valeur des constantes de couplage spin-orbite. C'est pourquoi, dans la pratique, nous n'avons considéré le plus souvent que les niveaux pour lesquels la valeur du moment cinétique total J est unique dans une configuration "classique" donnée, car dans ce cas l'énergie du niveau s'exprime simplement sous forme de combinaison linéaire d'intégrales radiales. Un exemple particulièrement simple d'application de ce critère est celui du spectre des alcalins.

III. DESCRIPTION DU POTENTIEL $U(r)$ SOUS FORME ANALYTIQUE.

A) Intérêt de l'introduction d'une forme analytique pour décrire le potentiel.

Le potentiel $U(r)$ peut être donné soit point par point sous forme numérique, soit à l'aide d'une expression analytique. L'inconvénient de la première solution est évident : il faut optimiser la valeur U_i du potentiel en chaque point i, ce qui introduit un très grand nombre de paramètres. Il est possible de réduire le nombre de paramètres en introduisant une forme analytique simple $U(\underline{\theta},r)$ convenablement choisie et dépendant d'un ensemble $\underline{\theta}$ de paramètres ; la fonctionnelle choisie comme critère devient alors une fonction $S(\underline{\theta})$.

B) Forme analytique.

Pour représenter en moyenne les interactions entre les diverses particules d'un atome de numéro atomique Z et comportant N électrons, le potentiel doit satisfaire les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} U(r) &\to \frac{Ze}{r} \quad \text{quand} \quad r \to 0 \\ U(r) &\to \frac{(Z-N+1)e}{r} \quad \text{quand} \quad r \to +\infty \end{aligned} \tag{II-15}$$

Nous avons utilisé les résultats du travail effectué par KLAPISCH [14-15] qui, pour pouvoir associer aux paramètres $\underline{\theta}$ une signification physique, a choisi de représenter une sous-couche complète de nombres quantiques n et ℓ donnés, par la densité radiale de charge associée à la fonction d'onde de Slater sans noeud :

$$-e\, R^2_{n\ell}(r) = -\frac{e}{(2\ell+2)!}\, \theta_{n\ell}^{2\ell+3}\, r^{2(\ell+1)} \exp^{-\theta_{n\ell} r} \tag{II-16}$$

normalisée à la charge d'un électron, et où $\theta_{n\ell}$ désigne un paramètre à optimiser.

Le potentiel associé à une telle répartition de charge est un potentiel central $u_{n\ell}(r)$, vérifiant l'équation de Poisson, et donné par :

$$\begin{aligned} u_{n\ell}(r) &= \frac{-e}{r}\,(1 - f_{n\ell}(r)) \\ f_{n\ell}(r) &= \exp^{-\theta_{n\ell} r} \sum_{t=0}^{2\ell+1} \left(1 - \frac{t}{2\ell+2}\right) \frac{1}{t!}\, (\theta_{n\ell} r)^t \end{aligned} \tag{II-17}$$

L'expression analytique du potentiel $U(r)$ est alors la suivante :

$$U(r) = \frac{e}{r}\left[\sum_{n\ell} q_{n\ell}\, f_{n\ell}(r) + 1 + Z - N\right] \tag{II-18}$$

où $q_{n\ell}$ désigne le nombre d'électrons dans la sous-couche $n\ell$; pour une sous-couche complète $q_{n\ell} = 2(2\ell+1)$.

Pour un atome possédant un grand nombre d'électrons $(N > 20)$ il est possible de réduire le nombre des paramètres, en définissant un seul paramètre θ_n par couche ; aux diverses sous-couches sont alors affectés les paramètres $\theta_{n\ell}$ définis par :

$$\theta_{n\ell} = \theta_n \frac{\ell+1}{1 - 0,03\ \ell(\ell+1)} \qquad \text{(II-19)}$$

Cette relation a été obtenue de façon empirique par KLAPISCH, en utilisant le fait que les paramètres θ varient comme $\frac{1}{\langle r \rangle}$.

Finalement dans la plupart des spectres que nous avons étudiés, le nombre de paramètres est faible, toujours inférieur à 10. Ainsi pour le bismuth, le plus lourd des atomes que nous ayons considéré dans notre travail, le nombre de paramètres est égal à 7 ; les paramètres θ_i $1 \leqslant i \leqslant 5$ sont associés aux couches complètes du coeur, et les paramètres θ_{6s} et θ_{6p} correspondent à la couche ouverte $n=6$.

C) Limite de validité de la notion de potentiel central.

Le fait que l'on choisisse un même potentiel pour décrire toutes les orbitales d'un même spectre implique que ce modèle n'est bien adapté qu'aux spectres qui peuvent être décrits à l'aide des seules excitations monoélectroniques de l'électron le plus externe : c'est évidemment le cas des alcalins et des gaz rares. Cette méthode s'applique encore assez bien à la configuration fondamentale np^N des métalloïdes ; mais

quand on étudie le spectre dans son ensemble, ce que nous avons fait pour l'iode, il faudrait tenir compte du mélange des configurations $5s^2 5p^4\ 6s$ et $5s5p^6$ par exemple. D'une façon plus générale AYMAR [58] a montré dans une étude "classique" que l'on pouvait utiliser le même potentiel $U(r)$ dans l'étude des métalloïdes, à condition de traiter simultanément un nombre limité de configurations considérées comme "quasi-dégénérées". La méthode du potentiel paramétrique s'applique mal à l'étude des configurations d^N des éléments de transition ; aussi n'avons nous pas traité de tels exemples.

IV. OBTENTION ET SIGNIFICATION DU POTENTIEL OPTIMAL.

Pour déterminer le potentiel central adapté à l'étude d'un spectre on doit, dans notre méthode, procéder de la façon suivante. Tout d'abord :

- restreindre le potentiel à une classe de fonctions analytiques simples dépendant de quelques paramètres $U(\underline{\theta},r)$,

- choisir un critère de qualité, associé à une fonction $S(\underline{\theta})$.

Il s'agit alors de déterminer le jeu de paramètres $\underline{\theta}_M$ qui rend la fonction $S(\underline{\theta})$ minimale ; il lui correspond le potentiel $U(\underline{\theta}_M,r)$ optimal selon le critère choisi.

A) Algorithme d'optimisation.

Pour donner une estimation du jeu initial $\underline{\theta}_o$ on considère le fait que les paramètres $\underline{\theta}$ sont liés à des densités de charge. Le programme effectue un calcul itératif utilisant la méthode "simplex" qui est présentée dans le paragraphe suivant ; le $k^{ème}$ cycle en est le suivant :

1) calcul numérique du potentiel $U(\underline{\theta}_k, r)$ point par point,
2) résolution de systèmes d'équations différentielles couplées du 1er ordre et obtention des fonctions radiales $G_{n\ell j}(r)$ et $F_{n\ell j}(r)$.
3) calcul de l'énergie des niveaux ou des configurations étudiés ; pour cela il faut calculer un certain nombre d'intégrales radiales,
4) calcul de la valeur de la fonction $S(\underline{\theta}_k)$,
5) comparaison de cette valeur avec les valeurs précédentes $S(\underline{\theta}_i)$; si $S(\underline{\theta}_k)$ est minimum sortir du cycle en 8),
6) estimation d'accroissement $\Delta\underline{\theta}_k$ devant faire décroître la fonction $S(\underline{\theta})$,
7) choix du jeu k+1 $\underline{\theta}_{k+1} = \underline{\theta}_k + \Delta\underline{\theta}_k$ et recommencer le cycle en 1),
8) fin de calcul $U(\underline{\theta}_k, r)$ est le potentiel optimal que l'on va pouvoir utiliser.

b) Méthodes numériques d'optimisation.

La méthode la plus souvent utilisée pour optimiser une grandeur donnée est la méthode des moindres carrés, et on pourrait envisager de l'utiliser aux étapes 5-6-7 du cycle que nous venons de décrire. En fait cette méthode est mal adaptée au problème de minimisation de la fonction $S(\underline{\theta})$; en effet il faudrait calculer les dérivées de la fonction S par rapport aux paramètres θ et pour cela obtenir les dérivées de chacune des fonctions radiales par rapport à ces paramètres, afin d'évaluer les dérivées des énergies. Ceci conduit à des calculs longs et complexes. De plus le choix de la valeur initiale $\underline{\theta}_0$ est très important, car la convergence a lieu vers le minimum le plus proche de $\underline{\theta}_0$, ce qui ne correspond pas nécessairement au minimum absolu de la fonction S .

C'est pour ces raisons que KLAPISCH a préféré utiliser l'algorithme de NELDER et MEAD [59], connu sous le nom de "Simplex non Linéaire". Au lieu d'utiliser les propriétés locales de la fonction à minimiser - ses dérivées - cette méthode en considère les propriétés globales - valeur en divers points -. En quelques mots, on part d'un ensemble de points d'essai et par itération on remplace le "moins bon" de ces points, auquel correspond la valeur la plus élevée de $S(\underline{\theta})$, par un point "meilleur" jusqu'à ce que les points considérés encadrent le minimum. Si les points d'essai sont assez différents les uns des autres, on explore un grand domaine dans l'espace des paramètres et la convergence a lieu au minimum absolu de la fonction.

C) Un opérateur effectif : le potentiel optimal.

A chaque mode d'optimisation - choix de la forme analytique $U(\underline{\theta},r)$, choix d'un critère $S(\underline{\theta})$ et choix d'un ensemble de niveaux dont on calculera l'énergie - correspond un potentiel optimal différent a priori. Nous avons vu que le potentiel optimal représente en moyenne les interactions entre les diverses particules de l'atome, ce qui permet de considérer l'hamiltonien $H_p + H_B$ (I-15) comme une perturbation. Parmi les interactions réelles, certaines sont introduites explicitement dans l'hamiltonien de Breit-Dirac (I-11) et d'autres ne le sont pas. Le potentiel $U(r)$ tiendra compte de façon effective des effets non introduits explicitement dans l'hamiltonien, comme une partie des corrélations ou des effets relativistes d'ordre plus élevé. Ainsi par exemple l'hamiltonien $H_o + H_p$ contient les termes relativistes comme la variation de la masse de l'électron avec sa vitesse ou l'interaction spin-orbite associée au potentiel réel d'interaction entre le noyau et les électrons. L'hamiltonien de Breit H_B (I-12) introduit en plus les termes d'ordre $(Z\alpha)^2$ d'interaction entre les électrons. Le potentiel $U(r)$ peut donc être différent si on étudie $H_o + H_p$ plutôt que $H_o + H_p + H_B$.

Nous allons donner deux exemples, obtenus dans notre étude, montrant comment le potentiel $U(r)$ peut représenter divers effets relativistes. Le premier est assez trivial ; il s'agit de comparer le potentiel issu du traitement de l'hamiltonien de Breit-Dirac à celui obtenu dans les mêmes conditions - même forme analytique, même critère, même ensemble de niveaux - dans un traitement non relativiste basé sur l'hamiltonien de Schrödinger. Pour des atomes légers, comme le lithium ou même le sodium,

les valeurs des paramètres sont identiques dans les deux cas. Par contre pour des atomes lourds, comme le césium, les potentiels obtenus diffèrent fondamentalement. Ceci traduit le fait que dans le deuxième traitement un certain nombre d'effets relativistes d'ordre $Z^2\alpha^2$ sont partiellement introduits de façon effective par l'intermédiaire du potentiel.

Nous avons étudié un cas particulièrement significatif ; il s'agit de Ar XVII , spectre de la séquence isoélectronique de l'hélium. La forme analytique choisie pour décrire le potentiel dépend d'un seul paramètre θ , traduisant l'effet produit sur les autres orbitales par un électron "appartenant" à l'orbitale $1s_{1/2}$:

$$U(r) = +\frac{e}{r}\left\{Z-1 + \exp^{-\theta r}\left(1-\frac{\theta r}{2}\right)\right\} \qquad \text{(II-20)}$$

Si l'on utilise le critère variationnel portant sur l'énergie du niveau fondamental $1s^2\ {}^1S_0$ la valeur de ce paramètre est $\theta^{cv} = 35,0$, que le terme de Gaunt (I-14) figure ou non dans le calcul de l'énergie totale. La contribution de ce terme est $E_G = 0,074$ H*), quantité négligeable par rapport à l'énergie totale $E_T = -314,200$ H , et explique le fait que le terme de Gaunt ne joue aucun rôle dans l'optimisation du potentiel. La méthode "classique" conduit dans les mêmes conditions à la valeur $\theta_{NR}^{cv} = 37,5$ et l'énergie vaut dans ce cas $E_{NR} = -312,858$ H ; les corrections relativistes d'ordre $Z^2\alpha^2$ ne sont donc pas négligeables - de l'ordre de 1% - et il n'est pas surprenant qu'elles modifient la valeur optimale du paramètre θ . Si on utilise le critère spectroscopique pour l'étude de l'énergie des niveaux $1s^2\ {}^1S_0$, $1s2s\ {}^1S_0$ et ${}^3S_1$, $1s2p\ {}^3P_0$ et ${}^3P_2$, on obtient lorsque le terme de Gaunt est introduit dans le calcul

---

*) H désigne l'unité atomique (u. a.) d'énergie : le Hartree.

$\theta_G^{cs} = 24,2$, sinon $\theta_{\not G}^{cs} = 12,2$. Le terme de Gaunt apporte une contribution positive à l'énergie des différents niveaux, et cette contribution est nettement plus grande pour le niveau fondamental que pour les autres niveaux (ces deux calculs étant effectués avec le même paramètre θ_G^{cs}) ; l'effet correspondant est de "remonter" le niveau fondamental de $2eV \sim 16\ 000\ cm^{-1}$ par rapport aux autres niveaux. Dans les deux traitements l'écart quadratique moyen est de $3\ 000\ cm^{-1}$ pour un spectre qui s'étend sur $3keV \approx 25 \times 10^6\ cm^{-1}$; ainsi, quand le terme de Gaunt n'est pas introduit dans l'hamiltonien, le potentiel $U(r)$ représente de façon effective les interactions qui y sont associées, de façon telle que l'hamiltonien étudié $H_o + H_p$ soit le plus proche possible de l'hamiltonien réel.

Dans le cas de Ar XVII nous sommes en présence de plusieurs potentiels et nous pouvons nous demander quel potentiel optimal est le mieux adapté à l'étude de grandeurs autres que l'énergie. Le traitement le plus complet du spectre - critère spectroscopique et terme de Gaunt - introduit le minimum d'opérateurs effectifs, ce qui permet de penser que c'est lui qui est le mieux adapté à l'étude d'un spectre dans son ensemble ; c'est donc la valeur θ_G^{cs} que nous avons utilisée dans l'Annexe II pour calculer les durées de vie des niveaux $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$. Par contre la valeur θ_G^{cv} serait sans doute mieux adaptée à une étude du niveau fondamental.

V. METHODES NUMERIQUES

Pour permettre l'application de la méthode que nous venons de décrire, nous avons mis au point un programme exploitable sur l'Univac 1108, puis sur l'Univac 1110 de la Faculté des Sciences d'Orsay.

Le potentiel et les fonctions radiales sont tabulés point par point; les fonctions radiales présentant des maxima et des noeuds près de l'origine et s'étendant assez loin du noyau pour des orbitales faiblement liées, nous avons gardé le mode de représentation choisi par FROESE [60] où les abscisses sont en progression géométrique.

A) Obtention des fonctions radiales.

Pour résoudre le système d'équations différentielles couplées (I-18), nous avons utilisé le programme mis au point par DESCLAUX [48, 61] et correspondant à la méthode Hartree-Fock-relativiste. Celui-ci effectue une intégration de proche en proche à l'aide de la méthode de Adams à cinq points [62] : connaissant la valeur des dérivées $\frac{dG(r)}{dr}$ et $\frac{dF(r)}{dr}$ aux points I-4 , I-3 , I-2 , I-1 et I une extrapolation permet de "prédire" la valeur au point I+1 des fonctions G et F ; le système (I-18) permet de calculer la valeur des dérivées au même point I+1 . Utilisant les valeurs des dérivées aux points I-3 , I-2 , I-1, I et I+1 par interpolation on obtient une valeur "corrigée" des fonctions au point I+1 . Une combinaison entre les valeurs "prédite" et "corrigée" permet d'obtenir une valeur finale plus précise. L'intégration s'effectue d'une part vers l'extérieur, en partant de l'origine, en prenant comme valeurs des fonctions aux 5 premiers points celles obtenues par un développement

en série dans le cas d'un potentiel hydrogénoïde $\frac{-Ze^2}{r}$. L'intégration s'effectue d'autre part vers l'intérieur à partir du point r_M où le potentiel devient négligeable ; ce point est déterminé de la façon suivante : pour $r > r_M$ $[-e\,U(r) - (\varepsilon_{n\ell j} - mc^2)]\, r^2 \geqslant 700$.

On utilise alors la forme asymptotique

$$G(r) = A\, e^{-\lambda r} \qquad F(r) = B\, e^{-\lambda r} \tag{II-21}$$

avec $\lambda = \frac{1}{\hbar c}\sqrt{m^2c^4 - \varepsilon_{n\ell j}^2}$ et $\frac{A}{B} = -\sqrt{\frac{mc^2 + \varepsilon_{n\ell j}}{mc^2 - \varepsilon_{n\ell j}}}$

$\varepsilon_{n\ell j}$ désigne l'énergie totale - y compris l'énergie de masse - de l'orbitale étudiée.

Le raccordement entre les deux modes d'intégration s'effectue au point d'inflexion de la fonction radiale non relativiste $R_{n\ell}(r)$; ce raccordement simultané pour les deux fonctions $G_{n\ell j}(r)$ et $F_{n\ell j}(r)$ permet de déterminer la valeur propre $\varepsilon_{n\ell j}$.

B) Calcul des intégrales radiales.

Les critères de qualité reposent sur l'étude de l'énergie ; l'expression de l'énergie des niveaux ou des configurations étudiées fait intervenir différentes intégrales radiales. Ainsi l'hamiltonien perturbateur $\sum_i \left(e\,U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i}\right)$ fait apparaître les intégrales monoélectroniques :

$$I(a,b) = \int_0^\infty (G_a G_b + F_a F_b)\,(r)\,\left(e\,U(r) - \frac{Ze^2}{r}\right) dr \tag{II-22}$$

où "a" désigne l'ensemble des nombres quantiques n_a , ℓ_a , j_a de l'orbitale "a" considérée.

L'intéraction coulombienne est liée aux intégrales de Slater relativistes

$$R^K(a,b\,;\,c,d) = \iint (G_a G_c + F_a F_c)\,(r_1)\,\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}\,(G_b G_d + F_b F_d)\,(r_2)\,dr_1\,dr_2 \qquad \text{(II-23)}$$

et le terme de Gaunt aux intégrales magnétiques

$$M^K(a,b\,;\,c,d) = \iint (G_a F_c)\,(r_1)\,\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}\,(G_d F_b)\,(r_2)\,dr_1\,dr_2 \qquad \text{(II-24)}$$

Les intégrales I (II-22) et les intégrales doubles (II-23, 24) qui font intervenir des électrons appartenant à des couches complètes - une couche complète "c" contient $2j_c+1$ électrons - sont introduites automatiquement par notre programme dans le calcul de l'énergie des niveaux; les coefficients de ces intégrales ont été donnés par GRANT [63, 64]. Dans l'utilisation de notre programme, il reste à préciser quelles intégrales, faisant intervenir les électrons des couches ouvertes, apparaissent dans le calcul de l'énergie et à calculer les coefficients correspondants. L'utilisation de l'algèbre de Racah [12] permet d'obtenir l'expression littérale de ces coefficients ; leur valeur numérique est calculée à l'aide du programme AGENAC [65] mis au point au Laboratoire Aimé Cotton.

Les intégrales simples (II-22) sont calculées par la méthode de Simpson ; pour les intégrales doubles (II-23,24) nous procédons suivant la méthode introduite par FROESE [60] ; ces intégrales sont du type :

$$\iint f(r_1)\,\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}\,g(r_2)\,dr_1 dr_2 \qquad \text{(II-25)}$$

Si on introduit deux fonctions de la variable r , $y^K(r)$ et $z^K(r)$ telles que :

$$z^K(r) = \int_0^r f(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^K dr'$$
$$y^K(r) = z^K(r) + \int_r^\infty f(r') \left(\frac{r}{r'}\right)^{K+1} dr' \qquad \text{(II-26)}$$

l'intégrale (II-24) s'écrit sous la forme

$$\int_0^\infty \frac{1}{r} y^K(r)\, g(r)\, dr$$

que l'on intègre, une fois connue la fonction y^K , par la méthode de Simpson. Pour calculer la valeur de cette fonction en des points r associés aux abscisses $x = \text{Log } r$, on utilise le fait que y^K et z^K sont solutions du système d'équations différentielles couplées :

$$\begin{cases} \dfrac{dz^K}{dx} = r\, f - K\, z^K \\ \dfrac{dy^K}{dx} = (K+1)\, y^K - (2K+1)\, z^K \end{cases} \qquad \text{(II-27)}$$

que l'on peut résoudre par deux intégrations successives utilisant la méthode de Simpson

$$\frac{d}{dx}\left(z^K e^{Kx}\right) = r\, f\, e^{Kx} \qquad \text{avec} \qquad z^K(0) = 0$$

$$\frac{d}{dx}\left(y^K e^{-(K+1)x}\right) = -(2K+1)\, z^K e^{-(K+1)x} \qquad \text{avec} \quad y^K(\infty) = z^K(\infty)$$

Enfin le programme utilisé pour optimiser le potentiel est le programme Simplex mis au point par le Service de Calcul de la Faculté des Sciences d'Orsay ; KLAPISCH [15] lui a apporté quelques modifications afin d'en accélérer la convergence.

C) Performances.

Nous avons étudié les performances de notre programme sur l'Univac 1108 ; les résultats sont présentés dans l'Annexe I. Les limites actuelles de ce programme sont essentiellement d'ordre technique : place en mémoire et temps calcul.

A titre d'exemple nous donnons les caractéristiques de l'optimisation d'un potentiel variationnel portant sur l'énergie moyenne de la configuration $6p^2$ du plomb ; ce calcul a été effectué sur l'Univac 1110. La forme analytique $U(\underline{\theta}, r)$ dépend de 6 paramètres, un par nombre quantique principal n . La résolution des 24 systèmes d'équations différentielles couplées dure près de 5 secondes ; les intégrales radiales intervenant dans l'expression de l'énergie moyenne, "au sens classique", de la configuration $6p^2$ sont au nombre de 312 et leur calcul demande 18 secondes. Il a fallu effectuer 144 itérations pour optimiser le potentiel ce qui correspond à un temps total de calcul de 48,5 minutes. Quant à la tabulation des fonctions radiales elle nécessite 7 300 points.

Dans son état actuel, à la différence du programme de KLAPISCH, notre programme ne permet de calculer que des énergies au premier ordre, sans effectuer d'étude de couplage intermédiaire ou de mélange de configurations. Cependant il peut, en principe, s'appliquer à n'importe quel spectre et permet d'obtenir de façon simple des résultats en assez bon accord avec les valeurs expérimentales correspondantes comme le montre la suite de cet exposé.

CHAPITRE 3

APPLICATION DE LA METHODE DU POTENTIEL CENTRAL RELATIVISTE à L'ETUDE DE L'ENERGIE.

Pour optimiser le potentiel central $U(r)$ nous avons introduit dans notre programme deux critères de qualité reposant sur le calcul de l'énergie (cf. Chapitre 2;II). Si on utilise ces critères, la détermination de grandeurs atomiques conduit au préalable, soit à calculer l'énergie totale du niveau fondamental ou du barycentre de la configuration fondamentale, soit à étudier les positions relatives des différents niveaux du spectre considéré. Ce travail fait l'objet de ce chapitre, mais auparavant nous faisons deux remarques.

Quand on dispose de la valeur expérimentale des énergies pour un grand nombre de niveaux appartenant à une même configuration, la méthode empirique (cf. Introduction) est mieux adaptée à l'étude du couplage intermédiaire que la méthode du potentiel central paramétrique. En effet les grandeurs radiales apparaissant dans la méthode empirique sont des paramètres effectifs, qui rendent compte de tous les phénomènes ayant une dépendance angulaire donnée, qu'il s'agisse d'effets du premier ordre du champ central ou d'effets d'ordre supérieur. Par contre dans la méthode

du potentiel paramétrique les intégrales s'obtiennent "a priori" à partir des fonctions radiales et correspondent donc à un calcul au premier ordre. C'est pourquoi la comparaison entre les valeurs "empiriques" et "a priori" d'une même intégrale permet de séparer divers effets ayant la même dépendance angulaire et pouvant par exemple correspondre à des ordres de perturbation différents.

Nous avons déjà dit que l'interprétation des spectres d'énergie n'est pas le but de notre travail, mais qu'il s'agit d'une étape préliminaire à l'étude de la contribution des effets relativistes à diverses grandeurs atomiques, comme par exemple les structures hyperfines et les forces d'oscillateur . D'autre part, à l'exception du cas des alcalins, ce travail conduit à une étude complexe du couplage intermédiaire et du mélange de configurations ; le gain ainsi obtenu pour des atomes peu ionisés est faible par rapport aux résultats du traitement "classique" utilisant le programme de KLAPISCH. En outre l'étude de l'énergie fournit un premier test de qualité des fonctions d'onde.

Dans ce chapitre nous présentons quatre types d'étude différents portant respectivement sur l'énergie totale du niveau fondamental, sur un spectre énergétique - le césium -, sur une séquence isoélectronique - celle du sodium - et un exemple de structure fine - l'oxygène -.

I. EXEMPLES D'APPLICATION DU CRITERE VARIATIONNEL A L'ETUDE DE L'ENERGIE TOTALE.

Pour juger de la qualité des résultats obtenus à l'aide du critère variationnel, il faut confronter nos résultats à ceux obtenus dans un traitement Hartree-Fock relativiste. Il existe un grand nombre de travaux de ce genre ; nous avons choisi de comparer nos résultats avec ceux de DESCLAUX [61] et ceux de MANN et WABER [29] . Il faut faire deux remarques :

- le calcul de l'énergie totale d'un niveau ne se fait de façon simple, dans un traitement relativiste, que lorsque ce niveau peut être associé à un seul état déterminantal construit sur les orbitales $n\ell j$. C'est pourquoi notre comparaison ne porte que sur des éléments pour lesquels la "configuration fondamentale" ne comporte qu'un niveau.

- notre potentiel n'étant pas autocohérent, l'énergie totale trouvée par la méthode Hartree-Fock doit être inférieure à celle que nous avons calculée ; par contre la comparaison avec des calculs utilisant une expression approchée du terme d'échange n'a pas de signification, car le potentiel n'est pas alors totalement autocohérent.

Les divers résultats sont portés dans le tableau I ; la valeur E_T de l'énergie totale est associée à l'hamiltonien $H_o + H_p$ (I-15), la valeur E_G au terme de Gaunt (I-14). Les diverses valeurs E_T et E_G sont en bon accord, en particulier pour les atomes légers. Pour les atomes lourds, les valeurs de l'énergie totale obtenues par MANN et WABER sont supérieures aux nôtres ; ceci est dû au fait que leur calcul tient

compte de l'extension du noyau, celui-ci correspondant à une distribution de charge de Fermi. L'accord entre les diverses valeurs E_G fournit un test de notre calcul des fonctions d'onde, car nous comparons nos résultats avec ceux qui proviennent d'un traitement relativiste Hartree-Fock, permettant d'obtenir les "meilleures" fonctions d'onde dans l'approximation du champ central.

Tableau I

Comparaison de l'énergie totale E_T et du terme de Gaunt E_G pour les niveaux fondamentaux de quelques atomes (unité atomique)

CV Potentiel central paramétrique - Critère variationnel

HF Hartree-Fock relativiste

Elément	Z	C V		H F		
		E_T	E_G	E_T	E_G	
He $1s^2\ {}^1S_0$	2	-2.86180	0.000064	-2.8618	0.000065	+
Li $2s\ {}^2S_{1/2}$	3	-7.43114	0.000263	-7.4335	0.000263	*
Be $2s^2\ {}^1S_0$	4	-14.5735	0.000715	-14.5759	0.000705	+
Ne $2p^6\ {}^1S_0$	10	-128.6887	0.01758	-128.6919	0.01754	+
Na $3s\ {}^2S_{1/2}$	11	-162.0073	0.02485	-162.0780	0.02477	*
Ar $3p^6\ {}^1S_0$	18	-528.6497	0.14354	-528.6837	0.14343	+
Zn $4s^2\ {}^1S_0$	30	-1794.033	0.8253	-1794.612	0.8382	+
Br $4p^5\ {}^2P_{3/2}$	35	-2604.922	1.4325	-2605.048	1.431	*
Cd $5s^2\ {}^1S_0$	48	-5593.289	4.2729	-5593.319	4.2759	+
Xe $5p^6\ {}^1S_0$	54	-7447.089	6.4382	-7446.899	6.4405	+
Cs $6s\ {}^2S_{1/2}$	55	-7786.882	6.9110	-7787.063	6.8666	*
Hg $6s^2\ {}^1S_0$	80	-19653.391	25.374	-19649.084	25.353	+
Pb $6p^2$ J=0	82	-20919.435	27.746	-20914.000	27.696	+

* calculs effectués par DESCLAUX (61) pour un noyau ponctuel

+ calculs effectués par MANN et WABER (29) pour un noyau non ponctuel

II. ETUDE DU SPECTRE DE Cs I

Nous avons étudié de façon détaillée un spectre dans son ensemble ; les résultats figurent dans l'Annexe I. Il s'agit du césium, spectre à un électron optique, pour lequel nous avons pu étudier explicitement le mélange de configurations en utilisant une base d'états $|n\ell jm)$.

Dans le tableau II nous présentons les résultats que nous avons obtenus dans divers traitements, soit relativistes, c'est-à-dire basés sur l'équation de Breit-Dirac (U_1 , U_2 , U_3), soit "classiques", c'est-à-dire utilisant l'équation de Schrödinger (U_4 , U_5). Ce tableau montre de façon incontestable l'amélioration apportée par un traitement relativiste au premier ordre de l'hamiltonien $H_o + H_p$ (U_1) . L'introduction du terme de Gaunt dans l'optimisation du potentiel (U_2), ou celle du mélange de configurations proches (U_3) apportent un gain non négligeable, mais conduisent à des calculs nettement plus lourds et plus longs.

Un avantage de la méthode du potentiel paramétrique est que, une fois le potentiel déterminé, il est possible de calculer l'énergie de n'importe quel niveau du spectre ; ainsi le potentiel U_1 , optimisé en utilisant les valeurs expérimentales des énergies des 13 niveaux les moins excités, permet d'interpréter, avec un écart quadratique moyen de 80 cm^{-1} , 32 niveaux du spectre (ces niveaux s'étendent sur 30 000 cm^{-1}).

Notre travail rend compte de l'inversion observée expérimentalement des niveaux nf $(4 \leqslant n \leqslant 6)$, le niveau $^2F_{7/2}$ ayant une énergie inférieure à celle du niveau $^2F_{5/2}$; ceci provient de la différence entre les grandes composantes G_{nf_+} et G_{nf_-} et ne peut être mis en évidence

Tableau II

Critère Spectroscopie - Etude de Cs I

	Mode d'optimisation	Nombre de niveaux	EQM (cm^{-1})
U_1	$H_o + H_p$ - niveaux purs	13	81
U_2	$H_o + H_p + H_G$ - niveaux purs	8	38
U_3	$H_o + H_p$ - interaction de configurations	20	46
U_4	Schrödinger - niveaux purs	13	208
U_5	Schrödinger avec corrections relativistes à l'énergie cinétique - niveaux purs	13	129

dans la seconde limite de Pauli : c'est un "phénomène d'origine purement relativiste" suivant la convention que nous avons adoptée (cf. Introduction).

III. ETUDE DE LA SEQUENCE ISOELECTRONIQUE DE Na I

Nous avons étudié de façon détaillée la séquence isoélectronique du sodium ; les résultats figurent dans l'Appendice A .

A/ Intérêt présenté par l'étude de la séquence isoélectronique de Na I .

Le but de ce travail est d'une part d'étudier la variation en fonction de Z de la contribution des effets relativistes à diverses grandeurs intervenant en spectroscopie atomique, d'autre part, en comparant nos résultats avec ceux de JONES [3], de juger du gain apporté par notre traitement des effets relativistes.

JONES, dans son travail, se place dans l'approximation de Breit-Pauli ; il utilise des fonctions d'onde "classiques" et tient compte des effets relativistes en introduisant des termes perturbateurs dans l'hamiltonien. Les fonctions d'onde sont obtenues à partir d'un modèle à particules indépendantes faisant intervenir un potentiel du type Thomas-Fermi (cf. Chapitre 2 ; I-B). Les paramètres de ce potentiel sont déterminés par minimisation de la somme pondérée des énergies des termes, chaque terme γSL étant affecté de son poids statistique $(2S+1)(2L+1)$. Les énergies et les fonctions propres des niveaux sont ensuite obtenues par diagonalisation de la matrice de l'hamiltonien de Breit-Pauli (cf. Chapitre 1 ; II-A-3°)) construite sur les états appartenant à un même complexe, - un complexe est défini par la donnée des nombres quantiques principaux n et la parité - et de mêmes nombres quantiques J et M_J . De plus JONES limite l'hamiltonien de Breit-Pauli aux opérateurs à une particule - correction à l'énergie cinétique des électrons, terme de

Darwin, interaction spin-orbite - et à l'opérateur à deux particules d'interaction spin-autre-orbite.

Il est bien connu que dans une séquence isoélectronique, plus le numéro atomique Z est grand, plus les mélanges de configurations appartenant à un même complexe sont importants ; le cas de la séquence isoélectronique du sodium est particulièrement simple, puisque dans chaque complexe, à une valeur donnée du nombre quantique J , il ne correspond qu'un seul niveau.

B) Critère variationnel - Etude de l'énergie totale.

Dans notre travail, la forme analytique choisie pour décrire le potentiel fait intervenir les deux paramètres θ_1 et θ_2 associés respectivement aux couches complètes de nombre quantique principal $n=1$ et $n=2$. Le rayon moyen de la répartition de charges décrite par la formule (II-16) est lié au paramètre θ par la relation :

$$\theta = \frac{2\ell+3}{\langle r \rangle} \qquad \text{(III-1)}$$

où $\langle r \rangle = \int_0^\infty r\, R_{n\ell}^2(r)\, dr$.

Ainsi dans une séquence isoélectronique le paramètre θ varie comme $\frac{1}{\langle r \rangle}$, c'est-à-dire comme Z . Dans l'Appendice A, la courbe I montre que ceci est vérifié pour les 10 premiers éléments de la séquence Na I → Ca X ; le critère utilisé est le critère variationnel portant sur le niveau $3\,^2S_{1/2}$.

Dans l'approximation de Breit-Pauli les corrections relativistes associées à des opérateurs monoélectroniques sont proportionnelles à

$Z^4\alpha^2$, tandis que les opérateurs biélectroniques varient comme $Z^3\alpha^2$. Si on compare la valeur de l'énergie totale du niveau $3\,^2S_{1/2}$ calculée "classiquement", à celle obtenue à partir de l'hamiltonien relativiste $H_o + H_p$, les deux calculs correspondant au même potentiel central $U(r)$, l'écart doit croître proportionnellement à $Z^4\alpha^2$; ceci est vérifié comme le montre la courbe II. Par contre la contribution du terme de Gaunt varie comme $Z^3\alpha^2$; ceci est visible sur la courbe III.

C) Etude du spectre et de forces d'oscillateur .

A l'aide du critère spectroscopique nous avons étudié la position des niveaux $3\,^2S_{1/2}$, $3\,^2P_{1/2}$, $3\,^2P_{3/2}$, $3\,^2D_{3/2}$ et $3\,^2D_{5/2}$. Les courbes IV et V présentent la variation en fonction de Z du rapport ν/I , où ν désigne la fréquence de la transition $3\,^2P_j \rightarrow 3\,^2S_{1/2}$ et I le numéro du spectre étudié ; nous donnons simultanément les valeurs expérimentales, les résultats obtenus dans notre traitement relativiste en limitant l'hamiltonien à $H_o + H_p$, ceux associés à une étude classique et enfin ceux de JONES. Nous constatons l'amélioration notable apportée par notre étude relativiste. En particulier pour les premiers éléments de la séquence, l'accord théorie-expérience est meilleur dans notre travail que dans celui de JONES ; ceci est dû au fait que pour les atomes légers la contribution des opérateurs biélectroniques spin-spin et orbite-orbite n'est pas négligeable. Par contre, pour les atomes moyennement lourds, la qualité de nos résultats est comparable à celle des travaux de JONES. Pour les trois premiers éléments de la séquence, notre calcul permet de reproduire l'inversion des niveaux $3\,^2D_j$, observée expérimentalement.

Nous avons également étudié la structure fine des termes $3\,^2P$, $4\,^2P$, $3\,^2D$, $4\,^2D$ et $5\,^2D$ pour des éléments fortement ionisés de la séquence du sodium : Fe XVI , Cu XIX et Zn XX ; les résultats figurent dans le tableau de l'Appendice A. Les valeurs expérimentales pour Fe XVI sont celles de MOORE [66], pour Cu XIX et Zn XX celles de FELDMAN, COHEN et SWARTZ [67] . Nous montrons qu'il est nécessaire d'introduire le terme de Gaunt pour améliorer l'accord avec les valeurs expérimentales.

Enfin, nous avons calculé pour les éléments de la séquence Na I → Ca X , les forces d'oscillateur associées aux transitions 3s - 3p, 4s-4p , 4p-4d , 3p-3d , 3p-4s et 3d-4p . Pour les 5 premières nous ne mentionnons pas nos résultats, car ils sont très voisins de ceux publiés par WIESE, SMITH et MILES [68]. Cependant leurs résultats ne sont souvent pas très précis, car la plupart de leurs valeurs proviennent d'interpolations. Ces interpolations utilisent d'une part les données concernant les spectres Cℓ VII et Ca X , les résultats correspondants étant obtenus par STEWART et ROTENBERG [69] à partir d'un potentiel Thomas-Fermi avec facteur d'échelle, d'autre part les résultats portant sur Si IV ; ces derniers calculs sont ceux de CROSSLEY et DALGARNO [70] utilisant un développement suivant les puissances de 1/Z ou ceux de DOUGLAS et GARSTANG [71] qui proviennent de traitements autocohérents. Pour les transitions 3d-4p l'interpolation de WIESE, SMITH et MILES [68] n'est pas valable car elle s'étend sur un domaine trop vaste et nos calculs confirment les résultats obtenus dans l'approximation de Coulomb par KUNZE et DATLA [72].

IV. ETUDE DE LA STRUCTURE FINE DE L'OXYGENE.

L'étude de la structure fine des termes $\{2p^3[^4S],nd\}^{3,5}D$ (n=3 et 4) du spectre de l'oxygène fait l'objet de l'Annexe VI. Pour des éléments aussi légers que l'oxygène (Z=8), la contribution à la structure fine de l'interaction spin-orbite est du même ordre de grandeur que celle des autres interactions magnétiques. C'est pour cela que nous avons préféré considérer simultanément tous ces effets en étudiant l'hamiltonien $H_o + H_p + H_G$ (I-14, I-15). De plus ce travail fournit un exemple d'application, à l'étude de l'énergie, du formalisme des opérateurs équivalents, mis au point par ARMSTRONG [36, 37, 38], (cf. Chapitre 1 ; II-B). Les calculs intermédiaires permettant d'obtenir l'expression de l'opérateur équivalent à l'hamiltonien $H_o + H_p + H_G$ pour la configuration $2p^3nd$ sont assez lourds ; signalons toutefois que ce même opérateur permet d'étudier les interactions magnétiques entre un nombre quelconque d'électrons p et d.

Pour un terme donné γSL, les valeurs expérimentales des écarts de structure fine entre deux niveaux J et (J-1) peuvent s'interpréter à l'aide de la formule de Casimir :

$$\Delta W_{\gamma SL,J} - \Delta W_{\gamma SL,J-1} = A'_{\gamma SL}\, J + \frac{3}{8} B'_{\gamma SL} \left[4J^3 + 2J(1-2L(L+1) - 2S(S+1))\right] \qquad \text{(III-2)}$$

Les valeurs "empiriques" des constantes de structure fine $A'_{\gamma SL}$ et $B'_{\gamma SL}$ des termes étudiés sont obtenues par une méthode de moindres carrés portant sur les niveaux expérimentaux de structure fine.

Ce résultat présente une analogie avec l'étude des interactions

dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques apparaissant dans la structure hyperfine. Dans le cas de l'oxygène, si la formule de Casimir permet de reproduire les valeurs expérimentales des écarts de structure fine d'un terme donné, c'est nécessairement parce que le couplage Russell-Saunders est une bonne approximation du couplage réel et parce que l'ensemble des phénomènes responsables de la structure fine peut se mettre sous la forme de combinaisons linéaires d'opérateurs $(T^{(K)}.\ U^{(K)})$ produit scalaire d'un opérateur tensoriel T de rang K agissant dans l'espace de spin, par un opérateur U de rang K dans l'espace d'orbite ; les valeurs de K doivent être égales à 0, 1 et 2 et, pour un terme donné, la valeur $K=1$ est associée à la constante A', et $K=2$ à la constante B'. Nous avons calculé à l'aide de notre méthode les valeurs *a priori* des constantes A' et B' ; ceci permet d'obtenir séparément les grandeurs radiales correspondant à des phénomènes différents mais associés à la même dépendance angulaire. D'une part si on considère des fonctions d'onde de couplage Russell-Saunders pur, l'étude des interactions spin-orbite et spin-autre-orbite contribue à la détermination de la constante A', tandis que les interactions spin-spin et spin-spin contact sont liées aux deux constantes A' et B'. D'autre part le traitement au second ordre de l'interaction spin-orbite ou des mélanges de configurations apporte aussi une contribution aux constantes A' et B'.

L'utilisation de notre méthode (cf. Annexe VI) permet de mettre en évidence l'importance relative de ces divers phénomènes. La situation est différente pour les termes ^5D et ^3D ; en effet il n'y a qu'un seul terme ^5D dans les configurations $2p^3 3d$ et $2p^3 4d$ du spectre de l'oxygène et nous avons pu montrer que la principale contribution

aux constantes B' provient de la partie directe de l'opérateur spin-spin. Par contre l'étude des termes ^3D demande une détermination précise des fonctions d'onde des niveaux correspondants ; en effet celles-ci peuvent se mettre de façon tout à fait générale sous la forme de combinaison linéaire de trois états $|\{2p^3[S_1L_1],nd\}\ S\ L\ J\ M\rangle$ construits sur les trois termes ^4S , ^2P et ^2D de l'ion parent O II ; on ne connaît pas les valeurs expérimentales des énergies pour suffisamment de niveaux de la configuration $2p^3nd$, si bien qu'on ne peut déterminer le couplage intermédiaire à l'aide de la méthode empirique ; la seule méthode applicable est une méthode a priori beaucoup moins précise. De plus la couche 2p étant à moitié remplie, la constante de couplage spin-orbite de l'électron 2p n'intervient que par l'intermédiaire du mélange entre termes parents différents ; cette constante étant supérieure d'au moins trois ordres de grandeur aux intégrales radiales associées aux autres interactions magnétiques, les valeurs calculées pour les constantes A' et B' sont très sensibles à de faibles variations ($\geqslant 10^{-3}$) du couplage intermédiaire. De plus nous avons déjà signalé (cf. Chapitre 1 ; II-B-4°)) qu'il est difficile dans un traitement relativiste de calculer avec précision la constante de couplage spin-orbite.

Malgré toutes ces difficultés notre méthode nous a permis d'interpréter simplement et de façon satisfaisante les valeurs observées expérimentalement pour la structure fine des termes ^3D et ^5D des configurations $2p^33d$ et $2p^34d$ du spectre de l'oxygène, en tenant compte de l'ensemble des interactions magnétiques, mais en ignorant totalement les effets dus au mélange de configurations.

CHAPITRE 4

CONTRIBUTION DES EFFETS RELATIVISTES A LA STRUCTURE HYPERFINE.

Dans le Chapitre 2 nous avons montré comment l'introduction d'un potentiel central paramétrique permet de déterminer des fonctions d'onde atomiques relativistes à partir des propriétés d'un spectre d'énergie. Ce travail n'est le plus souvent qu'une étape préliminaire à l'étude de la contribution des effets relativistes à diverses autres grandeurs, comme par exemple la structure hyperfine ; celle-ci fait l'objet de ce chapitre.

La structure hyperfine est due essentiellement au fait que le noyau n'est pas ponctuel mais correspond à une distribution de charge électrique. Les interactions entre le noyau et les électrons sont particulièrement importantes quand l'électron étudié se trouve au voisinage immédiat du noyau ; la vitesse de l'électron est alors importante, si bien que l'on peut penser que la contribution des effets relativistes à la structure hyperfine n'est pas négligeable.

Ces dernières années sont apparues des mesures de structure hyperfine très précises portant sur plusieurs niveaux appartenant à une même configuration ; l'interprétation de ces résultats expérimentaux n'est possible que si l'on tient compte d'une part des mélanges de configurations, d'autre part des effets relativistes. L'étude des effets relativistes est assez complexe et a été limitée pendant longtemps aux atomes à un seul électron optique ; un exemple est donné par les travaux de SCHWARTZ [73, 74]. L'introduction du formalisme des opérateurs équivalents par SANDARS et BECK [33] a rendu possible le calcul relativiste des structures hyperfines dans les spectres à N-électrons. Dans une première partie nous donnons l'expression de l'hamiltonien de structure hyperfine apparaissant dans un traitement relativiste, avant de présenter les résultats que nous avons obtenus pour le césium, le xénon et les configurations fondamentales p^N des métalloïdes.

I. RAPPELS ET GENERALITES SUR LE TRAITEMENT THEORIQUE DE LA STRUCTURE HYPERFINE

Les différentes méthodes théoriques d'approche de la structure hyperfine sont discutées en détail par ARMSTRONG [28] ; nous nous limitons ici à de brefs rappels.

A la répartition de charge nucléaire, on peut associer un développement multipolaire : l'hamiltonien représentant les interactions entre le noyau et les électrons se met alors sous la forme :

$$H_{N-E} = \sum_{K=0}^{\infty} (T_e^{(K)} . T_n^{(K)}) \qquad (IV-1)$$

où $T_e^{(K)}$ est un opérateur tensoriel de rang K agissant dans l'espace des variables électroniques et $T_n^{(K)}$ un opérateur tensoriel de rang K défini dans l'espace du noyau. Le terme K=0 est le terme habituel d'interaction coulombienne noyau-électrons ; les termes $K \geqslant 1$ décrivent l'ensemble des hamiltoniens de structure hyperfine. Parmi ceux-ci les deux premiers termes sont prépondérants ; ils correspondent aux interactions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques et font l'objet des deux premiers paragraphes. Le terme K=3 est associé à l'interaction octupolaire magnétique qui peut être mise en évidence par des mesures très précises de la structure hyperfine, reposant en général sur l'utilisation d'un jet atomique ; c'est ce que JACCARINO, KING, SATTEN et STROKE [75] ont montré dans le cas de l'isotope 127 de l'iode.

Les interactions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques permettent de représenter la majeure partie des résultats expérimentaux ; c'est par conséquent uniquement ces deux interactions qui sont traitées dans notre exposé.

Dans un troisième paragraphe nous donnons quelques indications sur l'étude au second ordre du mélange de configurations, avant d'introduire, dans un dernier paragraphe, la définition des facteurs de correction relativiste.

A) Interaction dipolaire magnétique.

Dans ce paragraphe et dans le suivant nous nous plaçons au premier ordre du champ central en négligeant totalement tout mélange de configurations.

Si $\vec{I}$ désigne le moment angulaire total du noyau, on peut écrire le moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ sous la forme

$$\vec{\mu} = \mu_N \beta_N \frac{\vec{I}}{I} \qquad \text{(IV-2)}$$

où β_N est le magnéton de Bohr nucléaire ; le potentiel vecteur $\vec{A}$ créé par ce moment magnétique situé à l'origine est donné par

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{r^3} \vec{\mu} \times \vec{r} \qquad \text{(IV-3)}$$

Dans un traitement relativiste la présence de ce potentiel vecteur introduit dans l'hamiltonien d'un atome à N- électrons le terme supplémentaire :

$$H_M = \sum_{j=1}^{N} e \vec{\alpha}_j . \vec{A}(\vec{r}_j) = \sum_{j=1}^{N} (X_j^{(1)} . I^{(1)}) = (X^{(1)} . I^{(1)}) \qquad \text{(IV-4)}$$

avec

$$X_j^{(1)} = +i \sqrt{2}\, e \mu_N \beta_N \frac{1}{I} \frac{1}{r_j^2} \{\alpha^{(1)} C^{(1)}\}_j^{(1)} \qquad \text{(IV-5)}$$

La constante de structure hyperfine magnétique d'un niveau αJ décrit par la fonction d'onde relativiste $|\gamma JM)$ a pour expression, pour $J \geqslant \frac{1}{2}$

$$A_{\alpha J} = \frac{(\gamma J \,\|\, X^{(1)} \,\|\, \gamma J)}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \qquad \text{(IV-6)}$$

Pour une configuration donnée la constante $A_{\alpha J}$ s'exprime en fonction des intégrales radiales monoélectroniques :

$$P_{jj'}(n\ell) = \int_0^\infty \left\{ G_{n\ell j}(r)\, F_{n\ell j'}(r) + F_{n\ell j}(r)\, G_{n\ell j'}(r) \right\} \frac{1}{r^2}\, dr \quad . \tag{IV-7}$$

Pour un alcalin l'expression de la constante de structure hyperfine magnétique du niveau $n\ell j$ est la suivante :

$$A_{n\ell j} = + \frac{e\, \mu_N\, \beta_N}{I} \; \frac{\varkappa}{j(j+1)}\, P_{jj}(n\ell) \quad . \tag{IV-8}$$

Pour un atome ayant plusieurs électrons optiques, SANDARS et BECK [33] ont montré qu'on pouvait remplacer l'opérateur relativiste H_M par un opérateur équivalent agissant dans l'espace des états non relativistes ; pour la configuration $n\ell^N$, cet opérateur est de la forme :

$$H_M^E = 2\, \mu_B\, \beta_N\, \frac{\mu_N}{I} \left[(r^{-3})_s\, \vec{S} + (r^{-3})_\ell\, \vec{L} - \sqrt{10}\, (r^{-3})_{sC} \sum_{j=1}^{N} \{ s^{(1)} C^{(2)} \}_j^{(1)} \right] . \vec{I} \tag{IV-9}$$

où μ_B désigne le magnéton de Bohr.

Les grandeurs radiales (r^{-3}) s'écrivent sous la forme de combinaison linéaire d'intégrales $P_{jj'}(n\ell)$. Dans la limite non relativiste pour un électron $n\ell$

$$\begin{aligned}
&\text{si } \ell \neq 0 \qquad (r^{-3})_s = 0 \\
&\qquad\qquad (r^{-3})_\ell = (r^{-3})_{sC} = \langle r^{-3} \rangle_{n\ell} = \int_0^\infty R_{n\ell}^2(r)\, \frac{1}{r^3}\, dr \\
&\text{et si } \ell = 0 \quad (r^{-3})_\ell = (r^{-3})_{sC} = 0 \\
&\qquad\qquad (r^{-3})_s = \frac{8\pi}{3} \left| \Psi_{ns}(0) \right|^2 = \frac{2}{3} \left[\frac{R_{ns}(r)}{r} \right]^2_{r=0} \quad .
\end{aligned} \tag{IV-10}$$

On retrouve ainsi l'expression de l'hamiltonien "classique" de structure hyperfine magnétique ce qui justifie a posteriori la notation (r^{-3}) utilisée dans (IV-9).

B) Interaction quadrupolaire électrique.

L'hamiltonien relativiste représentant l'interaction entre les électrons et le moment quadrupolaire Q du noyau peut s'écrire :

$$H_Q = \frac{-e^2 Q}{I(2I-1)} \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{r_j^3} (C_j^{(2)} . K^{(2)}) = (Y^{(2)} . K^{(2)}) \qquad (IV-11)$$

où $K^{(2)}$ est un opérateur tensoriel purement nucléaire défini par :

$$K^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left\{ I^{(1)} \; I^{(1)} \right\}^{(2)} . \qquad (IV-12)$$

La constante de structure hyperfine quadrupolaire électrique d'un niveau αJ a pour expression , pour $J \geqslant 1$:

$$B_{\alpha J} = 2I(2I-1) \sqrt{\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}} (\alpha J \parallel Y^{(2)} \parallel \alpha J) . \qquad (IV-13)$$

La constante $B_{\alpha J}$ pour une configuration donnée fait donc intervenir les intégrales radiales monoélectroniques :

$$R_{jj'}(n\ell) = \int_0^\infty \left\{ G_{n\ell j}(r) \; G_{n\ell j'}(r) + F_{n\ell j}(r) \; F_{n\ell j'}(r) \right\} \frac{1}{r^3} \, dr . \qquad (IV-14)$$

Dans le cas d'un alcalin cette constante a pour expression :

$$B_{n\ell j} = e^2 \, Q \, \frac{2j-1}{2j+2} \, R_{jj}(n\ell) \qquad (IV-15)$$

Pour la configuration $n\ell^N$ l'opérateur équivalent à H_Q se présente sous la forme :

$$H_Q^E = (Y^{E(2)} . K^{(2)})$$

avec $Y^{E(2)} = b_{n\ell}(02)\ W^{(02)2}(n\ell,n\ell) + b_{n\ell}(11)\ W^{(11)2}(n\ell,n\ell)$

$$+ b_{n\ell}(13)\ W^{(13)2}(n\ell,n\ell) \ . \qquad \text{(IV-16)}$$

Dans cette expression, $W^{(\varkappa k)K}(n\ell,n\ell) = \sum_{i=1}^{N} \omega_i^{(\varkappa k)K}(n\ell,n\ell)$.

Dans la limite non relativiste

$$b_{n\ell}(11) = b_{n\ell}(13) = 0$$

$$b_{n\ell}(02)\ W^{(02)2}(n\ell,n\ell) = - \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \langle r^{-3} \rangle_{n\ell}\ C^{(2)} \qquad \text{(IV-17)}$$

et on retrouve par conséquent l'expression de l'hamiltonien "classique" de structure hyperfine quadrupolaire électrique. Les deux opérateurs $W^{(11)2}$ et $W^{(13)2}$ qui apparaissent dans l'expression relativiste (IV-16) n'ont pas leur équivalent dans un traitement non relativiste.

c) Traitement de la structure hyperfine au second ordre de la théorie du champ central.

Dans ce paragraphe nous donnons quelques indications sur le traitement, dans un modèle à particules indépendantes, du mélange de configurations. Si on restreint l'hamiltonien perturbateur au terme H_p (I-15), l'étude du terme croisé apparaissant au second ordre $H_p - H_{hfs}$, où H_{hfs} désigne l'hamiltonien de structure hyperfine, conduit à la correction :

$$\sum_X \frac{(\Psi_1|H_p|X)(X|H_{hfs}|\Psi_2)}{E_1 - E_X} + \sum_X \frac{(\Psi_1|H_{hfs}|X)(X|H_p|\Psi_2)}{E_2 - E_X} \qquad \text{(IV-18)}$$

Ψ_1 et Ψ_2 désignent deux états de la configuration C_e étudiée, X un état de la configuration C_p perturbatrice ; la sommation sur X doit être étendue à tous les états des configurations C_p du spectre, autres que la configuration étudiée, que celles-ci appartiennent au spectre discret ou continu. Puisque l'hamiltonien H_{hfs} est un opérateur monoélectronique, seules les configurations C_p différant de la configuration C_e par les nombres quantiques d'une orbitale apportent une contribution non nulle à l'expression (IV-18). Remarquons que pour pouvoir limiter l'étude à un traitement au second ordre, il faut que l'hamiltonien H_p mélange faiblement les états Ψ_1 et X d'une part, Ψ_2 et X d'autre part. On suppose de plus que pour tous les états des configurations C_e et C_p les écarts d'énergie apparaissant au dénominateur sont approximativement constants.

Avec ces hypothèses, il est possible à l'aide du formalisme de la seconde quantification [76] d'introduire un opérateur effectif H_{IC} agissant dans l'espace de la configuration C_e et reproduisant les effets du second ordre. Par définition, cet opérateur est tel que l'élément de matrice

$$(\Psi_1|H_{IC}|\Psi_2) \qquad \text{(IV-19)}$$

est égal à l'expression (IV-18) pour tous les états Ψ_1 et Ψ_2 de la configuration C_e. L'opérateur effectif H_{IC} a été introduit par JUDD [77] qui en a donné l'expression littérale non relativiste pour les configurations $2p^N$ [78]. BAUCHE-ARNOULT a étendu ce travail aux

configurations $n\ell^N$ [79] et de façon plus générale aux configurations $n\ell^N\, n'\ell'$ [80, 81]. Nous nous contentons de donner ici quelques brèves indications sur la méthode utilisée par ces auteurs et sur les résultats généraux ainsi obtenus.

Tout d'abord les opérateurs H_p et H_{hfs} sont exprimés, selon le formalisme de la seconde quantification, à l'aide des opérateurs création et annihilation ; parmi tous ces opérateurs, seuls sont retenus ceux qui relient la configuration C_e à une configuration donnée C_p. Il est alors possible d'étendre la sommation à tous les états de l'atome et non plus à ceux de la configuration C_p étudiée ; en utilisant alors la relation de fermeture on peut remplacer par 1 la sommation $\sum_X |\Psi_X)(\Psi_X|$; on peut simplifier l'expression qui en résulte en tenant compte des relations d'anticommutation entre opérateurs création et annihilation.

L'opérateur H_{hfs} fait intervenir une combinaison linéaire d'opérateurs tensoriels $\sum_i \omega_i^{(\varkappa k)K}(n_a\ell_a, n_b\ell_b)$ agissant sur les orbitales $n_a\ell_a$ et $n_b\ell_b$: K est égal à 1 pour l'interaction dipolaire magnétique et la valeur K=2 correspond à l'interaction quadrupolaire électrique. Si on restreint l'opérateur H_p au terme d'interaction coulombienne, les résultats pour la configuration $n\ell^N$ sont les suivants :

- l'excitation d'un électron d'une couche complète $n_c\ell_c$ vers une couche vide $n'\ell'$ peut être traitée en remplaçant l'opérateur $\sum_i \omega_i^{(\varkappa k)K}(n_c\ell_c, n'\ell')$ par un opérateur effectif proportionnel à $\sum_i \omega_i^{(\varkappa k)K}(n\ell, n\ell)$; les termes directs de H_p liés à l'intégrale de Slater $R^K(n_c\ell_c, n\ell\ ;\ n'\ell', n\ell)$ n'apparaissent que pour l'opérateur $\sum_i \omega_i^{(OK)K}(n_c\ell_c, n'\ell')$.

- l'excitation d'un électron d'une couche complète $n_c\ell_c$ vers la couche ouverte $n\ell^N$ liée aux opérateurs de structure hyperfine $\sum_i \omega_i^{(\varkappa k)K}(n_c\ell_c, n\ell)$ fait apparaître les opérateurs à deux particules :

$$\sum_{i<j} \left\{ \omega_i^{(\varkappa k)}(n\ell, n\ell) \times \omega_j^{(0t)}(n\ell, n\ell) \right\}^{(\varkappa k')K} .$$

Les mêmes opérateurs apparaissent dans l'étude de l'excitation d'un électron de la couche ouverte vers une orbitale inoccupée, c'est-à-dire lorsqu'on retient dans H_{hfs} les opérateurs du type :

$$\sum_i \omega_i^{(\varkappa k)K}(n\ell, n'\ell') .$$

Dans le cas particulier où le couplage Russell-Saunders constitue une bonne approximation et où l'on étudie la structure hyperfine des niveaux correspondant au même terme γSL, on peut remplacer les opérateurs à deux particules par l'opérateur monoélectronique $\sum_i \omega_i^{(\varkappa k')K}(n\ell, n\ell)$, les éléments de matrices de ces deux opérateurs étudiés entre états associés à un terme γSL donné étant proportionnels.

Finalement si dans l'étude des configurations $n\ell^N$ on ne considère que les excitations du type $(n_c\ell_c)^{4\ell_c+2}(n\ell)^N \rightarrow (n_c\ell_c)^{4\ell_c+1}(n\ell)^N n'\ell'$ le traitement "classique" au second ordre conduit à un hamiltonien effectif de forme analogue à celle donnée dans l'expression (IV-9), c'est-à-dire à celle de l'opérateur équivalent apparaissant dans un traitement relativiste. HARVEY [82] a publié des mesures très précises de structure hyperfine dans la configuration fondamentale $2p^4$ de l'oxygène et a montré que pour interpréter ces résultats il est nécessaire d'introduire les trois opérateurs cités dans (IV-9).

Ces résultats se généralisent au cas des configurations $(n\ell)^N\, n'\ell'$; il apparaît alors les excitations nouvelles

$$(n\ell)^N\, n'\ell' \rightarrow (n\ell)^{N-1}\, (n'\ell')^2$$

et $$(n\ell)^N\, n'\ell' \rightarrow (n\ell)^{N+1} \quad .$$

Aux opérateurs effectifs ci-dessus s'ajoutent des opérateurs biélectroniques directs et d'échange faisant intervenir les électrons $n\ell$ et $n'\ell'$ ainsi que des opérateurs à trois particules.

Dans une étude empirique de la structure hyperfine on devrait introduire tous ces opérateurs ; en fait ceci n'est pas réalisable car le nombre de paramètres est alors supérieur à celui des valeurs expérimentales et la précision de ces dernières est souvent insuffisante pour que les paramètres de second ordre aient une valeur significative, surtout pour les opérateurs à 2 ou 3 particules ; de plus une étude empirique de la structure hyperfine demande au préalable une détermination aussi exacte que possible du couplage intermédiaire. C'est pour ces raisons que la plupart des études empiriques introduisent uniquement les paramètres associés aux opérateurs monoélectroniques.

L'étude empirique de la structure hyperfine magnétique ne permet pas de séparer les effets relativistes de ceux dus au mélange de configurations. Par contre, si on sait évaluer a priori la contribution d'un de ces deux phénomènes, une confrontation avec les valeurs expérimentales permet d'en comparer les importances relatives ; pour cela on peut procéder de deux façons distinctes : l'une correspond à un traitement relativiste au premier ordre de la théorie du champ central, l'autre est

associée à un traitement des effets dus au mélange de configurations comme c'est le cas des études de polarisation de coeur ou des calculs Hartree-Fock multiconfigurationnels. Parmi ces dernières méthodes citons par exemple les méthodes de NESBET [83] ou de KELLY [84] qui poussent ces études au moins jusqu'au troisième ordre, continuum inclus.

La polarisation de coeur est le phénomène le plus connu et souvent le plus important traduisant le contribution des effets des configurations lointaines à la structure hyperfine. On peut donner une interprétation "classique" de ce phénomène en considérant un atome qui ne comporte, en dehors des couches complètes, qu'un seul électron caractérisé par les nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et $m_s = \frac{1}{2}$. Cet électron est soumis à une interaction électrostatique due à tous les électrons du coeur, $n_c \ell_c$. En particulier le terme direct est identique pour les deux électrons $n_c s$, mais le terme d'échange n'existe que pour l'électron $n_c s$ dont la projection de spin est égale à $+\frac{1}{2}$. Les deux électrons $n_c s$ sont donc affectés de façon différente par la présence de l'électron externe, et n'ont plus la même probabilité de présence à l'origine.

ABRAGAM, HOROWITZ et PRYCE [85] ont introduit une méthode permettant de calculer ce phénomène : il s'agit de la méthode Hartree-Fock avec polarisation de spin dans laquelle on associe deux fonctions radiales à l'orbitale $n\ell$, chacune correspondant à une valeur différente de la projection du spin. Le principe variationnel permet de déterminer les fonctions radiales, comme dans la méthode Hartree-Fock habituelle. La contribution des orbitales s à la structure hyperfine magnétique

est donnée par l'opérateur :

$$\frac{16\pi}{3}\mu_B\,\beta_N\,\frac{\mu_N}{I}\sum_{n_c}\left\{|\Psi_{n_c s_{1/2}}(0)|^2 - |\Psi_{n_c s_{-1/2}}(0)|^2\right\} \times \vec{S}.\vec{I} \quad .$$

Si on étudie la structure hyperfine magnétique de la configuration $n\ell^N$, il est possible d'introduire les effets dus à la polarisation de spin à l'aide de l'opérateur effectif $2\mu_B\,\beta_N\,\frac{\mu_N}{I}\,(r^{-3})_s^{P.S}\,\vec{S}.\vec{I}$ agissant sur la couche ouverte $(n\ell)^N$. Un programme correspondant HFPS a été écrit par FROESE-FISCHER et modifié par BAGUS.

Dans un traitement classique au second ordre de la structure hyperfine quadrupolaire, si l'on n'étudie pas les mélanges de configurations dus au couplage spin-orbite, seul le paramètre $b_{n\ell}(02)$ est modifié. On peut donc dire que les paramètres $b_{n\ell}(11)$ et $b_{n\ell}(13)$ sont d'origine "purement relativiste". Le traitement des effets du second ordre utilise habituellement la théorie de STERNHEIMER [86], qui procède de façon totalement différente. Les fonctions d'onde correspondant à un potentiel central sont perturbées par l'interaction quadrupolaire électrique ; partant de fonctions radiales du type Hartree-Fock, la fonction radiale perturbée s'obtient comme solution d'une équation différentielle du second ordre analogue à celle associée à l'équation de Schrödinger, mais comportant un second membre. La fonction d'onde perturbée permet ensuite de calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien H_p . Le résultat de ce calcul conduit à modifier l'intégrale radiale $\langle r^{-3}\rangle$ (IV-17) ce qui est équivalent à effectuer le remplacement $\langle r^{-3}\rangle \rightarrow (1-R)\,\langle r^{-3}\rangle$ suivant la notation de Sternheimer.

Le but de notre travail est d'étudier la contribution des effets relativistes et non pas celle des effets du second ordre. Aussi nous nous sommes contentés d'évaluer dans quelques cas l'importance des mélanges de configurations afin de pouvoir confronter d'une meilleure façon nos résultats théoriques avec les valeurs expérimentales correspondantes, sans oublier que notre étude du second ordre ne provient que d'un traitement partiel, qui, en particulier, néglige totalement les états du continuum.

D) Facteurs de correction relativiste.

L'étude de la contribution des effets relativistes à la structure hyperfine nécessite une détermination précise des intégrales $P_{jj'}(n\ell)$ (IV-7) et $R_{jj'}(n\ell)$ (IV-14). En fait le formalisme décrit dans les paragraphes A) et B) est antérieur à la parution des premiers programmes Hartree-Fock relativistes. Ne pouvant déterminer les fonctions d'onde atomiques relativistes, CASIMIR [9] et RACAH [87] ont évalué de façon approchée les intégrales ci-dessus et ont introduit les facteurs de correction relativiste. Ceux-ci sont définis comme étant égal au quotient de l'intégrale radiale relativiste et de l'intégrale non relativiste correspondante. Connaissant la valeur "classique" de l'intégrale, par un calcul Hartree-Fock par exemple, ainsi que le facteur de correction relativiste tabulé par KOPFERMANN [88] il est alors possible d'évaluer l'intégrale relativiste.

Le calcul de CASIMIR prend pour hypothèse que la plus grande contribution à ces intégrales - qui font intervenir le terme r^{-n}, $n>0$ -

provient de la région voisine du noyau ; dans cette région les différentes orbitales $n\ell j$ correspondant aux mêmes nombres quantiques ℓ et j sont affines, et le potentiel est de la forme $U(r) \approx Z_{eff} \frac{e}{r}$ où on choisit habituellement $Z_{eff} = Z-4$ pour des électrons p par exemple. Si, de plus, on néglige l'énergie de liaison de l'électron devant son énergie au repos - ce qui revient à considérer que le nombre quantique principal a une valeur infinie - les fonctions radiales $G_{n\ell j}(r)$ et $F_{n\ell j}(r)$ s'expriment à l'aide des fonctions de Bessel -, ceci permet d'obtenir pour les intégrales relativistes, et par conséquent pour les facteurs de correction relativiste, une expression littérale dépendant de Z_{eff}, ℓ, j et j'. Ces facteurs ont été utilisés dans de très nombreuses études, mais il est difficile de leur affecter une marge d'erreur. De plus ces facteurs sont associés à un modèle à particules indépendantes et ne peuvent traduire le fait que, les orbitales internes étant concentrées vers le noyau sous l'influence des effets relativistes, elles augmentent le facteur d'écran pour les autres orbitales ; ceci a pour conséquence de repousser du noyau les orbitales les plus externes ; finalement ces deux phénomènes ont des influences contraires, qui peuvent être du même ordre de grandeur.

Il existe d'autres méthodes permettant de calculer de façon plus précise des valeurs de facteurs de correction relativiste. Ainsi CRUBELLIER et FENEUILLE [10] ont obtenu une expression littérale exacte pour les intégrales diagonales en énergie, valable pour des fonctions d'onde hydrogénoïdes. D'autre part ROSÉN et LINDGREN [11] ont calculé numériquement un grand nombre de facteurs de correction relativiste en utilisant l'expression analytique des fonctions radiales hydrogénoïdes.

Dans ces deux exemples, il s'agit de fonctions hydrogénoïdes exactes ; par conséquent les facteurs de correction relativiste correspondants ne fournissent qu'un ordre de grandeur des corrections dans le cas de la structure hyperfine d'atomes à plusieurs électrons.

II. RESULTATS.

A) Etude de la structure hyperfine de Cs I .

L'étude de la structure hyperfine du césium est intéressante pour différentes raisons. D'une part il s'agit d'un atome moyennement lourd ($Z=55$) possédant un seul électron optique : il est alors possible de mettre en évidence l'importance de la contribution des effets relativistes sans avoir à résoudre de problème de couplage intermédiaire. De plus dans un calcul au premier ordre de la théorie du champ central, les constantes de structure hyperfine sont proportionnelles aux intégrales radiales monoélectroniques (cf. IV-8 et IV-15). D'autre part des mesures expérimentales récentes basées sur des méthodes de croisement de niveaux ou de double-résonance ont permis d'atteindre de façon précise les valeurs des constantes de structure hyperfine de l'isotope ^{133}Cs .

Finalement, grâce à la simplicité de ce spectre il est possible de mener à bien des études plus ou moins complètes tenant compte du mélange explicite de configurations proches, de la polarisation du coeur, de

l'extension du noyau et de la non-additivité des effets relativistes et de ceux des corrélations.

1°) Traitement du mélange de configurations proches.

Une partie des résultats est présentée dans l'Annexe I. Nous avons repris un certain nombre de calculs en tenant compte des résultats expérimentaux postérieurs à 1970 ; nous les présentons dans le tableau III. Afin de pouvoir comparer ce travail à celui qui tient compte de l'extension du noyau, nous avons modifié l'abscisse initiale choisie pour tabuler les fonctions radiales ; ceci explique l'écart entre les valeurs de l'Annexe I et celles du tableau III, et donne une idée de la marge d'erreur de nos calculs ; dans ces deux études l'abscisse initiale vaut respectivement en u. a. $0,123 \times 10^{-3}$ et $0,090 \times 10^{-3}$.

Dans le tableau III les résultats (HF) désignent le calcul Hartree-Fock relativiste publié par ROSÉN et LINDGREN [89]. Nous avons effectué deux calculs correspondant tous deux à un noyau ponctuel. Le premier (R) est un traitement au premier ordre du champ central. Le second (RIC) tient compte explicitement du mélange de configurations proches : les fonctions propres sont obtenues par diagonalisation de la matrice de l'opérateur $H_o + H_p$ construite sur les états $n\ell j$ où $6 \leqslant n \leqslant 15$.

Les résultats (HF) conduisent à des valeurs trop faibles pour les constantes de structure hyperfine. ROSÉN et LINDGREN [89] ont constaté que ceci est général pour tous les alcalins et que par contre l'utilisation d'une expression approchée du potentiel d'échange, - Hartree-Slater par exemple (cf. Chapitre 2 ; I-A) - conduit à des valeurs plus

proches des valeurs expérimentales et voisines des nôtres (R) ; il est possible de penser que de tels potentiels permettent de tenir compte de façon effective d'une partie des corrélations.

Pour les niveaux $n\,^2S_{1/2}$ et $n\,^2P_j$ l'étude du mélange de configurations proches (RIC) modifie d'environ 10% les valeurs obtenues au premier ordre. Mais il s'agit là d'un traitement très partiel du mélange de configurations, tenant compte de certaines excitations de l'électron externe, et ceci ne peut donner qu'une idée de l'importance des corrections du second ordre.

2°) Etude de la polarisation du coeur.

Un autre type d'excitation peut jouer un rôle important dans l'étude de la structure hyperfine : il s'agit de la polarisation du coeur. Celle-ci correspond à l'excitation d'un électron $n_c\ell_c$ des couches complètes vers une orbitale $n_e\ell_e$ inoccupée ; la contribution la plus importante provient des électrons "s" - ($\ell_c = \ell_e = 0$) - et, dans le cas de la configuration $n\ell^N$, il lui correspond l'opérateur :

$$\sum_{n_c,n_e} \frac{2}{\Delta E} R^{\ell}(n_c s, n\ell\,;\, n\ell, n_e s)\, a_{n_c - n_e}(s)\, \frac{1}{2\ell+1}\, (S^{(1)} . I^{(1)}) \qquad \text{(IV-20)}$$

où $a_{n_c-n_e}(s) = -\frac{4}{3} e \beta_N \frac{\mu_N}{I} \int_0^{\infty} (G_{n_c s_{1/2}} F_{n_e s_{1/2}} + F_{n_c s_{1/2}} G_{n_e s_{1/2}})(r) \frac{dr}{r^2}$.

La sommation est étendue aux orbitales $n_c s$ du coeur, et à celles $n_e s$ non occupées, qu'elles appartiennent au spectre discret ou continu.

Pour le niveau $6\,^2S_{1/2}$ nous avons évalué cette correction à 74 MHz, valeur qui diffère notablement de celle de 227,25 MHz publiée

Tableau III

Constante de structure hyperfine magnétique (MHz) de ^{133}Cs I .

		Noyau ponctuel			Noyau taille finie	
		R	RIC	HF	R	RIC
$6s_{1/2}$	2298.14 [a]	2126.54	2301.83	1518.5	2094.10	2266.77
$7s_{1/2}$	546.3 (3.0) [b]	540.61	481.49	172.09	532.41	474.17
$8s_{1/2}$	218.9 (1.6) [b]	221.49	181.90	87.545	218.14	179.13
$9s_{1/2}$	109.5 (2.0) [b]	112.15	87.09		110.45	85.77
$10s_{1/2}$		64.46	47.82		63.48	47.09
$6p_{1/2}$	292.1 (3) [c]	311.74	345.29	170.26	311.24	344.75
$7p_{1/2}$	94.35 (4) [d]	104.27	96.38	60.034	104.10	96.22
$8p_{1/2}$	42.97 (10) [e]	47.85	40.41		47.77	40.34
$9p_{1/2}$		25.89	20.51		25.85	20.48
$10p_{1/2}$		15.58	11.71		15.56	11.69
$6p_{3/2}$	50.31 (5) [f]	46.63	52.65	24.885	46.63	52.66
$7p_{3/2}$	16.609 (5) [g]	15.88	14.42	8.937	15.88	14.42
$8p_{3/2}$	7.626 (5) [h]	7.345	6.006	4.223	7.345	6.006
$9p_{3/2}$	4.129 (7) [i]	3.995	3.035	2.377	3.995	3.035
$10p_{3/2}$	2.485(10) [i]	2.407	1.722		2.407	1.722

a) RAMSEY N. F., Molecular Beams, Oxford University Press OXFORD 1956
b) GUPTA R., HAPPER W., LAM L. K., SVANBERG S., Phys. Rev. A8 2792 (1973)
c) HÜHNERMANN H., WAGNER H., Phys. Letters 21 303 (1966)
d) FEIERTAG D., SAHM A., zu PUTLITZ G., Z. Phys. 255 93 (1972)
e) TAI C., GUPTA R., HAPPER W., Phys. Rev. A8 1661 (1973)
f) SVANBERG S., BELIN G., Z. Physik 251 1 (1972)
g) BUCKA H., KOPFERMANN H., OTTEN E. W., Ann. Physik 7F 4 39 (1969)
h) BUCKA H., v OPPEN G., Ann. Physik 10 119 (1962)
i) RYDBERG S., SVANBERG S., Physica Scripta 5 209 (1972)

par TTERLIKKIS, MAHANTI et DAS [90]. Il faut noter que ces deux méthodes de calcul sont fondamentalement différentes, ce qui rend délicate toute comparaison ; en effet ces auteurs considèrent que les orbitales $n_c s$ du coeur sont perturbées par le terme de contact de l'hamiltonien de structure hyperfine, ce qui modifie le terme d'échange entre les couches complètes et la couche ouverte.

Les résultats présentés dans l'Annexe I montrent que les effets relativistes sont très importants ; en particulier ils contribuent à augmenter de 60% la valeur des constantes de structure hyperfine des niveaux $n\,^2S_{1/2}$ et $n\,^2P_{1/2}$. Cette augmentation correspond à une concentration des fonctions d'onde vers le noyau ; celle-ci peut s'interpréter simplement en considérant l'expression du rayon de Bohr $a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$; la masse de l'électron croît quand celui-ci n'a plus une vitesse négligeable et par conséquent a_o décroît. Nous avons déjà signalé la présence d'un effet secondaire dû à l'augmentation du facteur d'écran pour les orbitales externes. Une des conséquences de ce phénomène est que pour ^{85}Rb et ^{87}Rb les valeurs des constantes de structure hyperfine des niveaux mesurées par GUPTA et al. [91,92] sont positives pour $n\,^2D_{3/2}$ et négatives pour $n\,^2D_{5/2}$ (n=4 et 5) ; ceci se traduit par l'importance de la polarisation de coeur liée aux excitations $(n_c s)^2\, n\ell \rightarrow n_c s\, n\ell\, n_e d$ qui conduit à une valeur négative de $(r^{-3})_{sc}$. Notons que ceci a été montré par DESCLAUX [61] en utilisant une méthode Hartree-Fock relativiste avec polarisation de coeur.

3°) Influence de l'extension du noyau.

L'influence de l'extension du noyau est étudiée dans l'Appendice B ; ce phénomène a pour effet de rendre le potentiel central moins attractif au voisinage de l'origine, ce qui augmente la valeur des constantes de structure hyperfine pour les orbitales les plus pénétrantes.

Les résultats concernant l'isotope ^{133}Cs I figurent dans les deux dernières colonnes du tableau III. Pour les orbitales $n\,^2S_{1/2}$ la correction est d'environ 1,5% ; elle n'est plus que de 0,1% pour les orbitales $n\,^2P_{1/2}$ et est totalement négligeable pour les orbitales $n\,^2P_{3/2}$. Dans le tableau IV nous comparons nos résultats (PCR) avec ceux obtenus par ROSENTHAL et BREIT [93] en utilisant une répartition uniforme de charge ; nous présentons également les valeurs de ROSENBERG et STROKE [94], associées à une répartition trapézoïdale décrite par un polynôme du 4ème degré. Ces deux travaux négligent l'énergie de liaison de l'électron devant son énergie au repos et utilisent un potentiel hydrogénoïde à l'extérieur du noyau ce qui permet d'obtenir une expression analytique pour les corrections dues à la taille finie du noyau. Les trois séries de valeurs sont différentes ceci provient d'une part des modèles choisis pour décrire le noyau, d'autre part de la forme du potentiel à l'extérieur du volume nucléaire.

Tableau IV

Contribution de l'extension du noyau aux constantes de structure hyperfine magnétique de ^{133}Cs - en pourcentage.

	PCR	ROSENTHAL-BREIT	ROSENBERG-STROKE
$6\,^2S_{1/2}$	1.525	2.478	5.789
$6\,^2P_{1/2}$	0.160	0.284	0.708

Le choix d'un modèle permettant de décrire le noyau est important si on désire obtenir une valeur précise du moment magnétique nucléaire, à partir des résultats expérimentaux concernant la structure hyperfine. La comparaison entre les valeurs ainsi obtenues pour les moments magnétiques et celles issues d'autres méthodes rend possible en principe l'étude de la structure du noyau. Bien sûr un tel travail exige qu'on puisse au préalable déterminer avec une très grande précision la partie électronique des fonctions d'onde atomiques, ceci afin que de faibles écarts sur les valeurs calculées soient significatifs et puissent être attribués au modèle nucléaire choisi ; compte tenu des approximations faites actuellement pour effectuer des calculs relativistes autocohérents, une telle étude n'est pas très significative.

4°) Non-additivité des corrélations et des effets relativistes.

Dans l'Appendice C nous discutons de la non-additivité des corrélations et des effets relativistes, et nous donnons l'expression (C-3) du terme correctif. Nous nous proposons ici d'étudier la contribution à la structure hyperfine des termes provenant, dans une étude relativiste

au second ordre, des états d'énergie négative pour le niveau $n\ell\ ^2L_j$ de Cs I . Il s'agit des trois derniers termes de l'expression (C-3) ; ceux-ci se présentent sous la forme d'un opérateur effectif dont on étudie les éléments de matrice sur une base d'états non relativistes.

La contribution de la perturbation $\sum_i [e\,U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i}]$ conduit pour une orbitale $n\ell$ à l'opérateur

$$\delta_1 \vec{X}.\vec{I} = \frac{1}{mc^2}\,\mu_B\,\beta_N\,\frac{\mu_N}{I}\,\frac{2}{3}\left\langle \frac{Ze^2}{r^4} + \frac{1}{r^2}\frac{d(e\,U)}{dr}\right\rangle_{n\ell} [s^{(1)} + \sqrt{\frac{5}{2}}\,\{s^{(1)}C^{(2)}\}^{(1)}].\vec{I} \quad . \tag{IV-21}$$

La perturbation $\sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ est associée à l'opérateur

$$\delta_2 \vec{X}.\vec{I} = \sum_{i\neq j} -\frac{1}{mc^2}\,\mu_B\,\beta_N\,\frac{\mu_N}{I}\,\frac{1}{r_i^3}\left[\left\{\vec{s}_i \times \vec{\nabla}_i\,(\frac{e^2}{r_{ij}})\right\} \times \vec{r}_i\right].\vec{I} \quad . \tag{IV-22}$$

L'écriture sous forme tensorielle de (IV-22) fait intervenir les opérateurs directs

$$\sum_{i\neq j} \left\{\omega_i^{(1u)1}(n\ell,n\ell) \times \omega_j^{(00)0}(n_c\ell_c,n_c\ell_c)\right\}^{(1)}$$

où $n_c\ell_c$ désigne une couche complète ; ils sont associés aux intégrales

$$\iint_{r_1<r_2} R^2_{n\ell}(2)\,\frac{1}{r_2^4}\,R^2_{n_c\ell_c}(1)\,dr_1\,dr_2 \quad .$$

Les opérateurs d'échange correspondants sont du type

$$\sum_{i\neq j} \left\{\omega_i^{(1u)v}(n\ell,n_c\ell_c) \times \omega_j^{(0K)K}(n_c\ell_c,n\ell)\right\}^{(1)}$$

affectés aux intégrales

$$\iint R_{n\ell}(1)\, R_{n_c\ell_c}(1)\, \frac{r_<^K}{r_>^{K+4}}\, R_{n\ell}(2)\, R_{n_c\ell_c}(2)\, dr_1\, dr_2 \quad .$$

Le terme de Breit introduit un opérateur du type spin-autre-orbite

$$\delta_3 \vec{X}.\vec{I} = \sum_{i\neq j} \frac{-1}{mc^2} \mu_B \beta_N \frac{\mu_N}{I} \left[\left\{2\vec{s_j} \times \vec{\nabla_i} \left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)\right\} \times \vec{r_i}\right] \frac{1}{r_i^3} . \vec{I} \qquad \text{(IV-23)}$$

dont l'expression tensorielle est analogue à celle de $\delta_2 \vec{X}.\vec{I}$. Il apparaît également un opérateur du type orbite-orbite

$$\delta_4 \vec{X}.\vec{I} = \sum_{i\neq j} \frac{1}{mc^2} \frac{e^2}{\hbar} \mu_B \beta_N \frac{\mu_N}{I} \frac{1}{r_i^3} \left[\frac{1}{r_{ij}} (\vec{p_j} \times \vec{r_i}) + \frac{1}{r_{ij}^3} (\vec{r_i} \times \vec{r_j})(\vec{r_{ij}}.\vec{p_j})\right].\vec{I}$$

(IV-24)

la forme tensorielle correspondante est du type

$$\sum_{i\neq j} \left\{c_i^{(t)} \{C^{(u)}\ell\}_j^{(v)}\right\}^{(1)}$$

à laquelle correspondent, outre les intégrales ci-dessus, les intégrales

$$\iint_{r_1<r_2} \left(R_{n\ell} \frac{d\, R_{n_c\ell_c}}{dr_2} - R_{n_c\ell_c} \frac{d\, R_{n\ell}}{dr_2}\right)(2) \frac{r_<^{K+1}}{r_>^{K+4}} R_{n\ell}(1)\, R_{n_c\ell_c}(1)\, dr_1\, dr_2 \,.$$

ou $r_2<r_1$

Nous donnons dans le tableau V les valeurs des contributions $\delta_i \vec{X}.\vec{I}$ (i=1 à 4) à la structure hyperfine magnétique des niveaux $6\,^2S_{1/2}$, $6\,^2P_{1/2}$ et $6\,^2P_{3/2}$ de ^{133}Cs I . Cette contribution est plus de 10 fois plus faible que celle due à l'hamiltonien perturbateur H_p , donnée par $(A_{RIC} - A_R)$. Le signe de cette contribution est tel qu'il diminue l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques. Cette correction pourrait être significative puisqu'elle est supérieure à l'incertitude expérimentale sur les valeurs des constantes de structure

Tableau V

Contribution des opérateurs $\delta_i \vec{X}.\vec{I}$ à la structure hyperfine magnétique des niveaux $6\,^2S_{1/2}$, $6\,^2P_{1/2}$ et $6\,^2P_{3/2}$ de ^{133}Cs I (MHz)

	$6\,^2S_{1/2}$	$6\,^2P_{1/2}$	$6\,^2P_{3/2}$
A_R	2 126.54	311.74	46.63
A_{RIC}	2 301.83	345.29	52.65
$\delta_1 \vec{X}.\vec{I}$	- 2.796	- 0.055	+ 0.022
$\delta_2 \vec{X}.\vec{I}$	- 0.887	0.023	- 0.019
$\delta_3 \vec{X}.\vec{I}$	- 1.851	- 0.259	0.012
$\delta_4 \vec{X}.\vec{I}$	0.	- 0.281	- 0.140
$\sum_{i=1}^{4} \delta_i \vec{X}.\vec{I}$	- 5.534	- 0.572	- 0.125
A_{exp}	2 298.14	292.1 ± 0.3	50.31 ± 0.05

hyperfine magnétique, mais il faudrait au préalable être en mesure de déterminer avec précision la valeur de la contribution des corrélations, dont A_{RIC} n'est qu'une approche. Notons que la principale contribution à $\delta_i \vec{X}.\vec{I}$ provient des orbitales s du coeur.

B) Etude de la structure hyperfine du xénon.

Comme second exemple nous avons choisi d'étudier la structure hyperfine des isotopes ^{129}Xe et ^{131}Xe ; ceci pour deux raisons. D'une part il s'agit d'un spectre assez simple, - un trou, un électron - pour lequel LIBERMAN [18] a effectué l'étude empirique des configurations $5p^5(6s+5d)$ et $5p^5(6p+7p)$; ceci permet de connaître de façon satisfaisante le couplage intermédiaire des niveaux peu excités du spectre. D'autre part LIBERMAN [19, 20] a mis en évidence l'importance des effets relativistes et du mélange de configurations dans le cas de la structure hyperfine des isotopes 129 et 131. Ce travail est un exemple d'application du formalisme des opérateurs équivalents à l'étude de la structure hyperfine. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans l'Annexe III et nous les résumons ici.

L'hamiltonien $Te^{(K)}$ (IV-1) peut s'écrire sous forme de combinaison linéaire

$$Te^{(K)} = \sum_{\substack{n\ell,n'\ell' \\ \varkappa k}} a_{n\ell-n'\ell'}(\varkappa k)\, W^{(\varkappa k)K}(n\ell,n'\ell')$$

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction du Chapitre 3 , c'est la méthode empirique qui est la mieux adaptée à l'étude du couplage intermédiaire. Ce dernier étant connu, il est possible de calculer

numériquement la valeur des éléments de matrice des opérateurs $W^{(\varkappa k)K}(n\ell,n'\ell')$.

Dans l'étude empirique de la structure hyperfine les grandeurs radiales $a_{n\ell-n'\ell'}(\varkappa k)$ sont considérées comme des paramètres ajustables permettant de reproduire les valeurs expérimentales des constantes de structure hyperfine. Les grandeurs $a^{exp}_{n\ell-n'\ell'}(\varkappa k)$ ainsi déterminées tiennent compte simultanément de tous les phénomènes contribuant à la structure hyperfine et ayant une dépendance angulaire donnée par l'opérateur $W^{(\varkappa k)K}(n\ell,n'\ell')$. Une telle méthode ne permet donc pas, par exemple, de séparer les effets relativistes des corrélations.

Notre traitement de l'opérateur $T^{(K)}_e$ au premier ordre du champ central permet d'obtenir des valeurs $a^{cal}_{n\ell-n'\ell'}(\varkappa k)$ ne tenant compte que des effets relativistes. De plus selon la méthode décrite au début de ce chapitre (cf. §I-C) nous pouvons évaluer un ordre de grandeur de la contribution au second ordre $\Delta a^{cal}_{n\ell-n'\ell'}(\varkappa k)$ du mélange de configurations.

Dans ce travail nous avons utilisé la notation suivante pour décrire l'hamiltonien de structure hyperfine magnétique :

$$H^E_K = \sum_{j=1}^{N} (Y^{(1)}_j . I^{(1)}) \qquad \text{(IV-25)}$$

avec

$$Y^{(1)}_j = \sum_{n\ell} \left[a_{n\ell}\, s^{(1)}_j + b_{n\ell}\, \ell^{(1)}_j - \sqrt{10}\, c_{n\ell} \{ s^{(1)} C^{(2)} \}^{(1)}_j \right] .$$

Par comparaison à la notation (IV-9) on a :

$$x_{n\ell} = 2\mu_B\, \beta_N\, \frac{\mu_N}{I}\, (r^{-3})_y$$

où les valeurs respectives des couples (x, y) sont : (a, s) (b, ℓ) et (c, sC) .

La comparaison entre les rapports $a^{exp}_{n\ell}/b^{exp}_{n\ell}$ et $a^{cal}_{n\ell}/b^{cal}_{n\ell}$ d'une part, et $c^{exp}_{n\ell}/b^{exp}_{n\ell}$ et $c^{cal}_{n\ell}/b^{cal}_{n\ell}$ d'autre part, permet d'étudier la contribution relative des effets relativistes et des corrélations. Dans l'Annexe III, nous montrons que pour l'électron 5p, les effets relativistes permettent d'expliquer presque totalement les valeurs expérimentales des rapports ci-dessus. Par contre, pour interpréter la valeur du paramètre a_{6s} , il faudrait rendre compte de façon plus exacte des mélanges de configurations ; en effet le calcul au premier ordre conduit à une valeur a^{cal}_{6s} égale à 85% de a^{exp}_{6s} , et les excitations $5p^5 6s \rightarrow 5p^5 ns$ et $ns^2 5p^5 6s \rightarrow ns\ 5p^5 6s$ n's apportent à cette valeur une correction Δa^{cal}_{6s} de l'ordre de 7% .

L'étude empirique de la structure hyperfine magnétique de ^{129}Xe a été reprise récemment par COULOMBE [95]. Dans ce dernier travail les valeurs expérimentales des constantes de structure hyperfine sont d'une part celles mesurées par LIBERMAN [18, 20], et d'autre part celles obtenues par JACKSON et COULOMBE [95]. Les paramètres libres sont b_{5p} et c_{5p} auxquels s'ajoutent, pour les configurations impaires, le paramètre a_{6s} . La valeur du paramètre a_{5p} peut être fixée à différentes valeurs : la première, $a_{5p} = 0$, correspond à la limite non relativiste en absence de corrélations ; la seconde, $a_{5p} = 14.81$ mK , est celle que nous avons calculée a priori. Enfin la troisième $a_{5p} = 16.41$ mK , introduit la correction de 1.60 mK due à la polarisation de spin et calculée par BAUCHE [96] à l'aide du programme HFPS (cf. paragraphe II-C) ;

ce dernier calcul a été effectué sur le niveau $5p^5\ ^2P_{3/2}$ de l'ion parent Xe II , ce qui permet d'attribuer de façon effective les effets de la polarisation de coeur aux orbitales $5p^5$ de l'ion parent. Les résultats obtenus dans les différentes conditions figurent dans le tableau VI ; pour les configurations impaires le couplage intermédiaire est celui déterminé par COULOMBE [95] en traitant le mélange de configurations proches $5p^5(6s+5d+7s+6d)$; pour les configurations paires, le couplage est celui déterminé par LIBERMAN [18].

Tableau VI

Paramètres de structure hyperfine magnétique de ^{129}Xe (en mK).

	nombre de niveaux	a_{6s}	a_{5p}	b_{5p}	c_{5p}	$\frac{c_{5p}}{b_{5p}}$	EQM
C.I.	16	-154.0 ± 7.4	0.	-119.0 ± 2.3	-173.3 ± 5.6	1.456	3.0
		-132.0 ± 6.6	14.81	-125.3 ± 2.1	-166.6 ± 5.0	1.329	2.7
		-151.8 ± 6.5	16.41	-126.0 ± 2.1	-165.9 ± 4.9	1.316	2.7
C.P.	13		0.	-119.6 ± 0.9	-182.5 ± 2.4	1.526	1.52
			14.81	-125.4 ± 1.1	-173.6 ± 2.8	1.384	1.75
			16.41	-126.0 ± 1.1	-172.7 ± 2.9	1.370	1.78
P.C.R.		-125.7	14.81	-120.96	-163.02	1.348	

C. I. Configurations impaires

C. P. Configurations paires

P. C. R. Potentiel Central Relativiste

Les études empiriques correspondant à la valeur $a_{5p} = 16.41$ mK sont plus satisfaisantes que celles présentées dans l'Annexe III ; en effet les valeurs obtenues pour les paramètres b_{5p} et c_{5p} sont, dans ce cas, les mêmes pour les deux parités et sont en assez bon accord avec les résultats du calcul a priori. Ceci est dû à une meilleure détermination du couplage intermédiaire pour les configurations impaires, et au plus grand nombre de valeurs expérimentales, en particulier à celle concernant le niveau $5d'(3/2)2$. Ceci montre que les effets du second ordre affectent peu les paramètres b_{5p} et c_{5p} .

L'étude de la structure hyperfine quadrupolaire conduit à des résultats analogues mais dans l'ensemble moins significatifs, pour plusieurs raisons. D'une part les valeurs expérimentales des constantes de structure hyperfine quadrupolaire $B_{\alpha J}$ de ^{131}Xe ne sont pas obtenues directement et par conséquent sont connues avec une précision moins grande que celle concernant les constantes hyperfines magnétiques $A_{\alpha J}$ de ^{129}Xe ; en effet, ayant obtenu les valeurs de ces dernières et utilisant le rapport des moments magnétiques nucléaires des deux isotopes du xénon, les constantes $B_{\alpha J}$ sont déterminées à partir des valeurs mesurées des écarts entre niveaux hyperfins. D'autre part, on dispose d'un nombre plus restreint de valeurs expérimentales ; enfin, le paramètre $b_{5p}(02)$ peut être notablement affecté par les corrélations, ce qui rend moins significative une comparaison entre les valeurs $b_{5p}^{exp}(02)$ et $b_{5p}^{cal}(02)$; ceci peut conduire pour ce paramètre à des valeurs calculées différentes suivant la configuration étudiée.

C) Structure hyperfine des configurations fondamentales des métalloïdes.

La structure hyperfine des configurations fondamentales np^N des métalloïdes a déjà fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux . Historiquement ceux-ci ont apporté une contribution non négligeable à la théorie de la structure hyperfine ; nous avons déjà mentionné l'introduction du moment octupolaire magnétique dans l'étude de l'iode [75], et la mise en évidence dans le cas de l'oxygène [82] des effets des corrélations. D'autre part, la méthode du potentiel central paramétrique est bien adaptée à de telles configurations ; aussi avons nous choisi d'étudier la structure hyperfine de divers métalloïdes de numéro atomique $33 \leqslant Z \leqslant 83$. Au cours de notre travail, LINDGREN et ROSÉN [21] ont publié les résultats de calculs tout à fait analogues effectués par la méthode Hartree-Fock relativiste (HF) ainsi que par celle (OHFS) qui utilise une expression paramétrique du terme d'échange (II-8) ; ils ont ainsi traité toutes les configurations np^N , du bore au polonium. Etant donnée l'analogie entre ces méthodes et la nôtre, il n'est pas très étonnant que les résultats en soient voisins. Nous présentons tout d'abord l'étude de As , Se , Br , Sb , Te , I , Pb et Bi , puis, en complément à l'Annexe IV, nous étudions plus particulièrement l'importance des effets du second ordre dans le cas des configurations np^5 du brome et de l'iode .

1°) Configurations np^N .

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de LINDGREN et ROSÉN, nous donnons pour la structure hyperfine dipolaire magnétique

les valeurs des grandeurs radiales $(r^{-3})_s$, $(r^{-3})_\ell$ et $(r^{-3})_{sC}$ (cf. expression IV-9) : pour la structure hyperfine quadrupolaire électrique, conformément aux notations de LINDGREN et ROSÉN, nous introduisons les grandeurs $(r^{-3})_{02}$, $(r^{-3})_{11}$ et $(r^{-3})_{13}$, qui permettent d'écrire la relation (IV-11) sous la forme :

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{I(2I-1)} \left[-(r^{-3})_{02} \sum_i C_i^{(2)} + \frac{1}{\sqrt{30}} (r^{-3})_{11} \sum_i \omega_i^{(11)2} + \frac{1}{\sqrt{70}} (r^{-3})_{13} \sum_i \omega_i^{(13)2} \right] \qquad \text{(IV-26)}$$

Le tableau VII présente les résultats obtenus par les méthodes (HF), (OHFS) et celle du potentiel central relativiste (PCR), ainsi que les résultats (exp) provenant de l'étude empirique. Cette dernière demande au préalable la détermination du couplage intermédiaire ; celui-ci est obtenu de la façon suivante : pour la configuration $5p^3$ de Sb I , nous avons introduit les paramètres A , $F^2(5p,5p)$, ξ_{5p} ainsi que le paramètre α de TREES [97] ; en effet, l'introduction de ce paramètre diminue l'écart quadratique moyen (EQM) (cf. Introduction), qui passe de la valeur 156 cm^{-1} à celle de 29 cm^{-1}, pour des niveaux qui s'étendent sur 18 500 cm^{-1} ; les valeurs expérimentales des constantes de structure hyperfine sont celles publiées par EISELE et WINKLER [98]. Pour Te I les résultats expérimentaux ont été obtenus et interprétés par MORILLON et VERGÈS [99]. Pour Pb I les paramètres A , $F^2(6p,6p)$ et ξ_{6p} permettent d'interpréter les énergies des niveaux de la configuration $6p^2$ - qui s'étend sur 29 500 cm^{-1} - avec un EQM de 153 cm^{-1} ; dans le cas du plomb, le paramètre α n'est pas significatif. Il est à noter que ROSÉN [100] a fait la constatation analogue dans l'étude des configurations

Tableau VII

Configurations np^N - (r^{-3}) pour la structure hyperfine dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

Z	Elément	Méthode	$(r^{-3})_{10}$	$(r^{-3})_{01}$	$(r^{-3})_{12}$	$\frac{(r^{-3})_{12}}{(r^{-3})_{01}}$	$(r^{-3})_{02}$	$(r^{-3})_{11}$
33	^{75}As I $4p^3$	HF	-0.3134	7.274	8.124	1.117	7.202	-0.6135
		OHFS	-0.4108	8.464	9.553	1.129	8.362	-0.8076
		PCR	-0.3402	8.640	9.589	1.110	8.568	-0.6613
34	Se $4p^4$	HF	-0.4347	9.836	11.029	1.121	9.740	-0.850
		OHFS	-0.5735	11.477	13.012	1.134	11.337	-1.126
		PCR	-0.4769	11.116	12.434	1.118	11.017	-0.937
35	^{79}Br $4p^5$	HF	-0.6213	12.815	14.510	1.132	12.673	-1.214
		OHFS	-0.7697	14.815	16.890	1.140	14.630	-1.510
		PCR	-0.6634	15.047	16.897	1.123	14.913	-1.304
		exp	-1.712	13.871	15.577	1.123		
51	^{121}Sb $5p^3$	HF	-1.076	11.020	14.125	1.281	10.751	-2.070
		OHFS	-1.522	12.186	16.345	1.341	11.719	-2.915
		PCR	-1.222	11.695	15.174	1.297	11.370	-2.625
		exp	-2.869	11.626	16.786	1.444	12.605	-2.840
52	^{125}Te $5p^4$	HF	-1.664	14.309	18.968	1.326	13.832	-3.186
		OHFS	-2.007	16.048	21.591	1.345	15.441	-3.842
		PCR	-1.624	15.388	20.015	1.301	14.991	-3.172
		exp	-4.077	15.418	20.618	1.337		
53	^{127}I $5p^5$	HF	-2.133	18.102	24.124	1.333	17.495	-4.080
		OHFS	-2.555	20.174	27.290	1.353	19.406	-4.888
		PCR	-2.347	19.572	26.191	1.338	18.896	-4.489
		exp	-4.946	19.178	25.665	1.338		
82	^{207}Pb $6p^2$	HF	-7.337	22.302	44.390	1.990	18.426	-12.533
		OHFS	-8.519	22.898	48.076	2.100	17.991	-14.130
		PCR	-7.970	25.079	49.141	1.959	21.12	-14.020
		exp	-15.77	20.99	47.54	2.26		
83	^{209}Bi $6p^3$	HF	-9.812	29.900	59.702	1.977	24.706	-16.737
		OHFS	-11.523	31.703	66.139	2.086	25.146	-19.199
		PCR	-8.732	27.749	54.099	1.950	23.722	-15.931
		exp	-23.45	29.91	62.53	2.09	32.45	-18.24

p^N d'atomes lourds. Les valeurs expérimentales des constantes de structure hyperfine du plomb proviennent des travaux de LURIO et LANDMAN [101]. Enfin ces trois mêmes paramètres permettent de rendre compte avec un EQM de 397 cm^{-1} des niveaux de la configuration $6p^3$ de Bi I ; celle-ci recouvre un domaine de 33 200 cm^{-1} ; nous avons utilisé là encore les mesures de structure hyperfine effectuées par LANDMAN et LURIO [102]. Pour l'iode et le brome, les valeurs expérimentales sont celles mesurées par MORILLON et VERGÈS et présentées dans l'Annexe IV ; pour obtenir les valeurs empiriques $(r^{-3})_{10}$, $(r^{-3})_{01}$ et $(r^{-3})_{12}$ à partir des constantes $A(^2P_{1/2})$ et $A(^2P_{3/2})$ nous avons fixé le rapport $(r^{-3})_{12} / (r^{-3})_{01}$ à la valeur que nous avons calculée par la méthode du potentiel central relativiste.

L'accord entre les divers résultats est satisfaisant, compte tenu du fait qu'il s'agit là de calculs effectués au premier ordre.

Nous allons revenir plus en détail sur des exemples où les effets relativistes sont particulièrement importants. Ainsi pour les configurations np^2 et np^4 la constante de structure hyperfine magnétique du niveau $^3P_1$ a pour expression :

$$A(^3P_1) = 2\mu_B \beta_N \frac{\mu_N}{I} \left| \frac{1}{2} (r^{-3})_s + \frac{1}{2} (r^{-3})_\ell - \frac{1}{2} (r^{-3})_{sO} \right| . \quad \text{(IV-27)}$$

En l'absence d'effets relativistes et de corrélations (NR), $A(^3P_1)$ est, d'après (IV-10), strictement nul. La comparaison entre la valeur observée expérimentalement pour cette constante, et le résultat d'un calcul relativiste (R) au premier ordre permet donc de comparer l'importance

ces deux phénomènes. Nous donnons dans le tableau VIII les valeurs expérimentales et calculées pour cette constante dans le cas de ^{125}Te et ^{207}Pb .

Tableau VIII

Constante de structure hyperfine magnétique de (6^3P_1) Tem (MHz).

	A_{exp}	A_{cal}		A_{cal}/A_{exp}
^{125}Te	782,5	1.	524.9	67.1%
^{207}Pb	- 2 [illegible]	1.	- 1 862.	75.7%

On constate que dans ces deux cas d'atomes de numéro atomique grand, les effets relativistes permettent d'interpréter la majeure partie des phénomènes observés et sont nettement plus importants que les corrélations.

Un calcul de polarisation de spin HFPC (cf. Paragraphe I-C) effectué par BAUCHE [6] sur le niveau $5p^4\,{}^3P_2$ de Te I conduit à : $a_s^{PC} = 2\mu_Z \beta_N \frac{\mu_N}{I} \langle r^{-3} \rangle_s = 251{,}8$ MHz . Par ailleurs nous avons évalué la contribution relativiste à $a_s^R = 392{,}7$ MHz , ce qui conduit à la valeur totale $a_s^{cal} = 644{,}5$ MHz , voisine de la valeur empirique, qui est : $a_s^{exp} = 686{,}5$ MHz . Tenant compte de la polarisation de spin et des effets relativistes on obtient finalement : $A({}^3P_1) = 650{,}8$ MHz , ce qui est en assez bon accord avec l'expérience $(A_{exp}({}^3P_1) = 782{,}5$ MHz) , compte tenu de la simplicité des méthodes utilisées.

Pour le niveau $^4S_{3/2}$ de la configuration np^3 , la constante de structure hyperfine magnétique a pour expression, en couplage Russell-Saunders :

$$A(^4S_{3/2}) = 2\mu_B \beta_N \frac{\mu_N}{I} (r^{-3})_s \qquad \text{(IV-28)}$$

valeur qui est nulle en l'absence d'effets relativistes et de mélange de configurations.

Dans le tableau IX nous donnons les valeurs obtenues pour cette constante dans le cas de ^{75}As , ^{121}Sb et ^{209}Bi . Le calcul (NR) résulte d'un traitement "classique" tenant compte du couplage intermédiaire.

Tableau IX

Constante de structure hyperfine magnétique

$A(np^3\ ^4S_{3/2})$ (en MHz).

	A_{exp}	A_{cal}	
		NR	R
^{75}As	-66,20	4,79	-24,41
^{121}Sb	-299,03	61,36	-65,71
^{209}Bi	-446,94	501,62	367,54

Nous constatons que pour les éléments lourds les effets relativistes ne sont pas suffisants pour rendre compte de la valeur expérimentale de la structure hyperfine du niveau $^4S_{3/2}$ et qu'il faudrait introduire les effets dus au mélange de configurations, en particulier la polarisation de coeur. A titre indicatif nous avons évalué à -8.5 MHz la

contribution des excitations $n_c s^2 np^3 \rightarrow n_c s\, np^3\, n's$ dans le cas de ^{75}As ; cette valeur n'est pas négligeable.

La structure hyperfine des atomes de la seconde ligne a déjà fait l'objet d'études détaillées ; nous n'avons pas repris le traitement de tels exemples, car ils correspondent à des atomes légers pour lesquels les effets dus aux configurations lointaines sont plus importants que les effets relativistes, et par conséquent notre méthode est mal adaptée à une telle étude. Par exemple NESBET [103] a interprété la structure hyperfine magnétique du niveau $2p^3\ ^4S_{3/2}$ de ^{14}N , en tenant compte des opérateurs à deux et trois particules. Ce calcul, assez complexe, montre que les opérateurs à trois particules apportent une contribution non négligeable au terme de Fermi, puisqu'ils annulent partiellement la contribution des opérateurs à une et deux particules. Les termes du troisième ordre sont calculés de façon moins précise que les termes du premier et du second ordre, et ceux du quatrième ordre sont totalement négligés. Finalement l'accord entre valeurs expérimentales et théoriques est de l'ordre de quelques pour cent si l'on introduit les opérateurs à trois particules.

Pour les configurations np^N l'étude de l'interaction quadrupolaire électrique ne permet pas de confrontation avec les valeurs expérimentales, la plupart des éléments ayant un spin nucléaire $I=\frac{1}{2}$. La seule comparaison possible porte sur le terme de Hund $^4S_{3/2}$ des configurations np^3 de ^{75}As , ^{121}Sb et ^{209}Bi . Dans ce cas, les constantes $B(^4S_{3/3})$ sont nulles en couplage Russell-Saunders et en l'absence de mélanges de configurations et d'effets relativistes. Les

résultats présentés dans le tableau X correspondent à un calcul au premier ordre du champ central et sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales correspondantes.

Tableau X

Constantes de structure hyperfine quadrupolaire électrique $B(np^3\ ^4S_{3/2})$ (en MHz).

	B_{exp}	B_{cal}
^{75}As	-0,535	-0,499
^{121}Sb	-3,68	-2,19
^{209}Bi	-305,07	-303,8

2°) Etude de la structure hyperfine de ^{79}Br et ^{127}I .

Parmi les configurations np^N des métalloïdes, l'étude de la structure hyperfine des configurations fondamentales np^5 des halogènes se présente de façon un peu particulière : en effet cette configuration ne comporte qu'un doublet, ce qui supprime toute étude de couplage intermédiaire mais rend impossible la détermination simultanée de tous les paramètres de structure hyperfine. Nous montrons dans l'Annexe IV que les effets relativistes permettent d'expliquer en grande partie la valeur élevée du rapport $R = A(^2P_{1/2}) / A(^2P_{3/2})$; dans un traitement classique ce rapport vaut $R_{th} = 5$, tandis que pour l'iode la valeur observée est $R_{exp} = 7,96 \pm 0,01$. Un calcul relativiste au premier ordre du champ central $A^{(1)}$ conduit à $R_{PCR} = 7,04$.

Pour compléter cette étude nous avons évalué partiellement un ordre de grandeur de la contribution au second ordre du mélange de configurations, selon la méthode décrite au début de ce chapitre (§I-C) et en utilisant les résultats de JUDD [78]. Nous avons tenu compte d'un certain nombre d'excitations, présentées dans le tableau XI, mais pour chaque type d'excitation associé à une orbitale $n_e \ell_e$ nous n'avons considéré qu'un nombre restreint de valeur de n_e ($n_e \leqslant 10$) et nous avons totalement négligé la contribution du continuum. Les excitations E_1 d'un électron du coeur vers une orbitale vide correspondent à des opérateurs effectifs monoélectroniques. Les excitations E_2 : $np^5 \rightarrow np^4\, n'p$ et E_3 : $n_c p^6\, np^5 \rightarrow n_c p^5\, np^6$ sont associées à des opérateurs biélectroniques.

Les constantes de structure hyperfine magnétique des niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ ont pour expression, si on ne considère que les opérateurs à une particule :

$$A(^2P_{1/2}) = 2\mu_B \beta_N \frac{\mu_N}{I} \left| -\frac{1}{3}(r^{-3})_s + \frac{4}{3}(r^{-3})_\ell + \frac{4}{3}(r^{-3})_{sC} \right|$$

$$A(^2P_{3/2}) = 2\mu_B \beta_N \frac{\mu_N}{I} \left| +\frac{1}{3}(r^{-3})_s + \frac{2}{3}(r^{-3})_\ell - \frac{2}{15}(r^{-3})_{sC} \right| \qquad \text{(IV-29)}$$

où les grandeurs radiales tiennent compte à la fois du second ordre et des effets relativistes.

On remarque que la somme $\Sigma = A(^2P_{1/2}) + A(^2P_{3/2})$ ne fait pas intervenir la grandeur $(r^{-3})_s$ qui dépend des effets relativistes et de la polarisation de coeur, et est difficile à évaluer de façon précise ; l'étude de cette somme figure dans la dernière colonne du

Tableau XI

Etude partielle de la contribution du 2ème ordre à la structure hyperfine magnétique de ^{127}I (en mK).

	$A(^2P_{1/2})$	$A(^2P_{3/2})$	R	Σ
Expérience	219.66	27.59	7.96	247.25
1er ordre $A^{(1)}$	220.99	31.37	7.04	252.36
Excitations	$\Delta A^{(2)}$ $(^2P_{1/2})$	$\Delta A^{(2)}$ $(^2P_{3/2})$		
$s^{-1} \rightarrow s'$	0.35	-0.35		
$s^{-1} \rightarrow d$	0.0036	-0.0036		
$p^{-1} \rightarrow np \neq 5p$	0.12	0.031		
$d^{-1} \rightarrow s$	$2.2\ 10^{-5}$	$-2.2\ 10^{-5}$		
$d^{-1} \rightarrow d'$	-0.18	-0.056		
$5p^5 \rightarrow 5p^4p'$	-4.03	-1.16		
$\Sigma\ \Delta A^{(2)}$	-3.73	-1.54		
$A^{(2)}$	217.26	29.83	7.28	247.09
$p^6\ 5p^5 \rightarrow p^5\ 5p^6$	-33.75	-6.75		
$A'^{(2)}$	183.51	23.08	7.95	206.59

Tableau XII

Etude partielle de la contribution du 2ème ordre à la structure hyperfine magnétique de ^{79}Br I.

	$A(^2P_{1/2})$	$A(^2P_{3/2})$	R	Σ
Expérience	178.0	29.49	6.03	207.49
$A^{(1)}$	191.30	33.77	5.66	225.07
$A^{(2)}$	189.98	33.87	5.61	223.85
$A'^{(2)}$	164.70	28.81	5.72	193.51

tableau XI. L'étude au second ordre $A^{(2)}$ des excitations E_1 et E_2 conduit à une valeur Σ en accord avec l'expérience ; il est possible de penser qu'à cette étape du calcul le désaccord sur les valeurs des constantes $A(^2P_{1/2})$ et $A(^2P_{3/2})$ provient de l'erreur sur la grandeur $(r^{-3})_s$; de plus les valeurs expérimentales sont intermédiaires entre les calculs $A^{(1)}$ et $A^{(2)}$.

Nous traitons séparément l'excitation E_3 ; elle correspond en effet à un mélange important entre les niveaux ^2P_J :

$$\frac{1}{\Delta E} < 4p^5\ 5p^5\ ^2P_J \mid H_p \mid 4p^5\ 5p^6\ ^2P_J > \approx -0{,}0217$$

ce qui ne permet sans doute pas de limiter le calcul à un traitement au second ordre.

Nous avons effectué un calcul identique pour le brome ; les résultats figurent dans le tableau XII avec des notations analogues à celles du tableau XI ; les conclusions sont identiques à celles obtenues pour l'iode.

Pour déterminer empiriquement sans ambiguïté les trois grandeurs radiales $(r^{-3})_s$, $(r^{-3})_\ell$ et $(r^{-3})_{sC}$, il serait utile de disposer, en plus des constantes expérimentales $A(^2P_{1/2})$ et $A(^2P_{3/2})$, de la constante de structure hyperfine non diagonale $A(^2P_{1/2,3/2})$, comme ceci a été fait pour le fluor et le chlore par HARVEY [82, 104].

CHAPITRE 5

CONTRIBUTION DES EFFETS RELATIVISTES AUX PROBABILITES DE TRANSITION.

On sait depuis longtemps que les effets relativistes peuvent avoir une action importante sur les probabilités de transition atomique . Ceci est le cas des transitions X des atomes lourds puisque celles-ci font intervenir les orbitales internes situées près du noyau. Un autre exemple correspond aux transitions à un photon interdites dans un traitement classique du rayonnement multipolaire, car un certain nombre de règles de sélection sont levées dans une étude relativiste ; nous citons les transitions $1s2s\ ^3S_1 \rightarrow 1s^2\ ^1S_0$ des spectres à deux électrons. Les effets relativistes ont également été mis en évidence expérimentalement dans l'étude de la série de Rydberg $np \rightarrow 6s$ du césium, puisqu'on ne peut interpréter les valeurs observées pour ces forces d'oscillateur, qu'en introduisant deux fonctions radiales différentes pour les orbitales $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$.

Il est possible de penser que les effets relativistes ont une influence non négligeable sur les probabilités de transition lorsqu'un traitement "classique" conduit à des valeurs anormalement faibles ; ceci

peut être dû soit au couplage intermédiaire des deux niveaux participant à la transition - comme par exemple dans le cas des transitions $ns\,np\ ^1P_1 \rightarrow ns^2\ ^1S_0$ des éléments du Groupe II - , soit à une faible valeur de l'intégrale radiale - ceci est le cas des transitions $np \rightarrow ns$ du césium - .

DRAKE [105, 106] a présenté une étude détaillée de l'influence des effets relativistes sur les probabilités de transition, et son travail se place dans le cadre de l'approximation de Breit-Pauli. La méthode qui nous a permis d'étudier la contribution des effets relativistes aux probabilités de transition est totalement différente, puisqu'elle est basée sur l'introduction d'un potentiel central relativiste et qu'elle utilise le formalisme des opérateurs équivalents ; l'application de ce formalisme à l'étude des probabilités de transition est présentée dans la première partie de ce chapitre. Dans la seconde partie nous donnons quelques exemples de calcul des probabilités de transition dipolaire électrique dans le cas des spectres du xénon, du césium et des éléments du Groupe II. Enfin dans une dernière partie nous étudions des transitions de type multipolaire magnétique ou électrique, à l'exclusion dans ce dernier cas des transitions dipolaires électriques.

Par convention nous désignons par "transitions interdites", les transitions qui sont d'un autre type que les transitions dipolaires électriques, mais dont on peut rendre compte dans un traitement "classique" du rayonnement multipolaire ; les expressions "transition interdite classiquement", ou "transition strictement interdite", s'appliquent aux transitions qui apparaissent uniquement dans une étude relativiste de l'opérateur transition.

I. TRAITEMENT RELATIVISTE DES PROBABILITES DE TRANSITION RADIATIVE.

L'étude détaillée de l'opérateur relativiste qui intervient dans l'étude des probabilités de transition radiative dans les spectres atomiques a été faite par PENEUILLE [107]. Nous nous limitons ici à de brefs rappels.

La probabilité de transition par unité de temps entre deux états - représentés par les fonctions d'onde relativistes $|\Psi)$ et $|\Psi')$ associées respectivement aux énergies E et E' $(E > E')$ - , la transition correspondant à l'émission dans un angle solide $d\Omega$ d'un seul photon de vecteur d'onde $\vec{k}$, de polarisation $\vec{\varepsilon}$ et d'énergie $h\nu = E - E' = \hbar c\,|\vec{k}|$, a pour expression [2] :

$$dA_{\vec{\varepsilon},d\Omega}(\Psi,\Psi') = \frac{e^2\nu}{\hbar c}\left|(\Psi|\sum_{j=1}^{N}(\vec{\alpha}_j.\vec{\varepsilon})\,e^{i\vec{k}.\vec{r}_j}|\Psi')\right|^2 d\Omega \qquad (V\text{-}1)$$

la sommation s'étend aux N électrons de l'atome ; $\vec{\alpha}_j$ désigne le vecteur de Dirac (I-3) de l'électron numéro j .

A) Opérateur transition.

1°) Expression générale de l'opérateur transition.

L'opérateur transition est défini de la façon suivante :

$$\vec{T} = \sum_{j=1}^{N}\vec{\alpha}_j\,e^{i\vec{k}.\vec{r}_j} = \sum_{j=1}^{N}\vec{t}_j \qquad . \qquad (V\text{-}2)$$

C'est un opérateur monoélectronique dont les propriétés tensorielles ne sont pas bien définies et qu'il est particulièrement difficile d'utiliser sous cette forme. Habituellement on exprime l'opérateur $\vec{t}$ à l'aide

des tenseurs sphériques $C^{(K)}$ ce qui conduit à développer le terme exponentiel $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ en faisant apparaître les fonctions de Bessel [108] $J_{K+1/2}(kr)$; l'expression obtenue pour l'opérateur transition est alors la suivante :

$$\vec{t}\,.\,\vec{\varepsilon} = \sum_{K,J} [K]\, i^K \sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\, J_{K+1/2}(kr)\, (-1)^{J+K+1}\, (\{\alpha\, C^{(K)}(\vec{r})\}^{(J)}.\{\varepsilon\, C^{(K)}(\vec{k})\}^{(J)}) \qquad (V\text{-}3)$$

La dépendance radiale de l'opérateur transition est donnée par la fonction de Bessel $J_{K+1/2}(kr)$. Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde $(kr<<1)$ on ne considère que le premier terme dans le développement suivant les puissances de (kr)

$$\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\; J_{K+1/2}(kr) \approx \frac{(kr)^K}{1 \times 3 \times 5 \times .. \times (2K+1)} \qquad (V\text{-}4)$$

Dans notre étude, nous avons préféré utiliser un autre développement de l'opérateur transition. Si on suppose que le photon est émis dans la direction Oz , le vecteur polarisation est contenu dans le plan xOy ; il est alors possible d'écrire en développant le terme z^t à l'aide des tenseurs sphériques $C^{(\beta)}$ [109] :

$$\begin{aligned} \alpha_Q\, e^{ikz} &= \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(ikz)^t}{t\,!}\, \alpha_Q = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(ikr)^t}{t\,!} \sum_{\substack{\beta \leqslant t \\ \beta+t \text{ pair}}} a(t,\beta)\, C_0^{(\beta)}\, \alpha_Q \\ &= \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(ikr)^t}{t\,!} \sum_{\substack{\beta \leqslant t \\ \beta+t \text{ pair}}} a(t,\beta) \sum_{K=\beta-1}^{\beta+1} b(\beta,K)\, \{\alpha\, C^{(\beta)}\}_Q^{(K)} \end{aligned} \qquad (V\text{-}5)$$

où $Q = \pm 1$.

L'opérateur transition peut donc être écrit comme combinaison linéaire d'un nombre infini d'opérateurs tensoriels du type :

$$(2\pi\sigma r)^t \; \{\alpha C^{(\beta)}\}^{(K)}_Q \quad . \tag{V-6}$$

Dans l'expression (V-5) le terme $t=0$ correspond à l'approximation des grandes longueurs d'onde pour laquelle le retardement est négligeable.

L'opérateur équivalent à l'opérateur (V-6) est un opérateur mono-électronique dont l'écriture générale est la suivante (cf. Chapitre 1 ; II, B, 2°)) :

$$O^{(K)}_{t\,Q} = \sum_{\substack{\varkappa k \\ n\ell, n'\ell'}} A^t_{\varkappa k}(K,\beta\,;\, n\ell,n'\ell') \; w^{(\varkappa k)K}_Q(n\ell,n'\ell') \quad . \tag{V-7}$$

Les grandeurs radiales $A^t_{\varkappa k}(K,\beta\,;\, n\ell,n'\ell')$, notées de façon simplifiée $A^t_{\varkappa k}(K)$, font intervenir des intégrales portant sur les fonctions radiales relativistes, de la forme :

$$S^t_{j,j'}(n\ell,n'\ell') = \int_0^\infty G_{n\ell j}(r)\, r^t\, F_{n'\ell'j'}(r)\, dr \quad . \tag{V-8}$$

Les éléments de matrice de l'opérateur (V-6) calculés entre les états relativistes $|n\ell jm)$ et $|n'\ell'j'm')$ ne sont différents de zéro que si la condition $(-1)^{\ell+\ell'+\beta+1} = 1$ est vérifiée.

2°) Transitions dipolaires électriques.

Si on limite l'expression (V-5) au terme non retardé $(t=0)$, l'opérateur transition se réduit à $\vec{t}_o = \{\alpha C^{(0)}\}^{(1)}$; dans le cas de la transition $n\ell \to n'\ell'$, l'opérateur équivalent est donné par :

$$O_{o\,Q}^{(1)} = A_{01}^{0}(1)\, w_{Q}^{(01)1}(n\ell,n'\ell') + A_{11}^{0}(1)\, w_{Q}^{(11)1}(n\ell,n'\ell') + A_{12}^{0}(1)\, w_{Q}^{(12)1}(n\ell,n'\ell')$$

avec $|\ell-\ell'| = 1$. (V-9)

Dans la limite non relativiste

$$A_{01}^{C}(1)\, w^{(01)1} \to \frac{-i\pi}{m.c}\,\vec{\nabla} \quad , \quad A_{11}^{0}(1) \to 0 \quad \text{et} \quad A_{12}^{0}(1) \to 0 \qquad (V-10)$$

l'expression de l'opérateur transition est analogue dans cette approximation à l'opérateur dipolaire électrique (E_1) mis sous la forme "vitesse du dipôle". Par contre dans un traitement relativiste négligeant les effets dus au retardement, il apparaît à côté de l'opérateur dipolaire électrique deux autres opérateurs ayant une dépendance angulaire différente.

3°) Effets relativistes et retardement.

L'étude du terme $t=1$ dans l'expression (V-5) correspond à l'opérateur

$$\vec{t}_{1\,Q} = i\,\pi\sigma r\,[-\{\alpha C^{(1)}\}_{Q}^{(1)} - Q\,\{\alpha C^{(1)}\}_{Q}^{(2)}] \quad . \qquad (V-11)$$

L'opérateur équivalent correspondant est une combinaison linéaire des opérateurs $w^{(01)1}$, $w^{(10)1}$, $w^{(11)1}$ et $w^{(12)1}$ d'une part, $w^{(02)2}$, $w^{(11)2}$, $w^{(12)2}$ et $w^{(13)2}$ d'autre part ; dans tous les cas $\ell+\ell'$ doit être pair.

Les seuls opérateurs qui apparaissent dans la limite non relativiste sont les suivants :

$$A_{10}^{1}(1)\, w^{(10)1} + A_{01}^{1}(1)\, w^{(01)1} \to \frac{i\pi}{mc}\sqrt{2}\,\pi\sigma\,(\vec{\ell}+2\vec{s})$$

et $A_{12}^{1}(2)\, w^{(02)2} \to \sqrt{\frac{2}{3}}\,\pi^2\sigma^2 r^2 C(2)$ (V-12)

On retrouve alors les opérateurs associés aux transitions dipolaires magnétiques (M_1) et quadrupolaires électriques (E_2) obtenus dans une étude "classique" du rayonnement. Dans l'étude de $|\vec{t}_1|^2$ il apparaît des termes d'interférence entre ces deux types de rayonnement.

Dans un traitement relativiste l'étude des termes de retardement ($t \geq 1$) fait donc apparaître les "transitions interdites". Ainsi, si on suppose que le photon est émis parallèlement à Oz, la limite non relativiste correspondant aux termes $t=0$ et $t=1$ de l'opérateur transition est la suivante :

$$\vec{t}_{NR_x} \rightarrow \frac{-i\hbar}{mc}\left[V_x - \pi\sigma(\ell_y + 2s_y) - i\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{mc}{\hbar}\pi^2\sigma^2 r^2 (C^{(2)}_{-1} - C^{(2)}_{+1})\right] . \qquad (V\text{-}13)$$

BETHE et SALPETER [2] ont utilisé l'expression non relativiste de l'opérateur transition $\vec{t}_{NR}$:

$$\vec{t}_{NR} \cdot \vec{\varepsilon} = \frac{1}{mc}\ \vec{p}\cdot\vec{\varepsilon}\ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} . \qquad (V\text{-}14)$$

L'étude des termes $t=0$ et $t=1$ de l'opérateur ci-dessus conduit à une expression analogue à (V-13) mais où ℓ_y apparaît à la place de $(\ell_y + 2s_y)$; dans le traitement de BETHE et SALPETER les termes ℓ_y et $C^{(2)}_Q$ proviennent du terme de retardement $t=1$. Pour obtenir le terme $2s_y$ il faut tenir compte du terme non retardé ($t=0$) associé à la correction relativiste $\vec{t}_P$ de l'opérateur transition ; cette correction apparaît dans l'approximation de Pauli et a pour expression :

$$\vec{t}_P \cdot \vec{\varepsilon} = \frac{i\hbar}{mc}\vec{s}\cdot(\vec{k}\times\vec{\varepsilon})\ e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} . \qquad (V\text{-}15)$$

Ceci montre que dans l'étude des "transitions interdites" il est difficile de distinguer les effets relativistes de ceux du retardement ; aussi est-il alors préférable d'étudier l'opérateur transition sous la forme (V-2). En effet dans le cas des "transitions interdites" les quantités $Z\alpha$ et σa_o (a_o désigne le rayon de Bohr) sont du même ordre de grandeur, ce qui traduit le fait que les deux phénomènes, effets relativistes et retardement, sont étroitement liés.

Dans un traitement relativiste des probabilités de transition il apparaît de nouveaux opérateurs ayant une dépendance angulaire différente de celle des opérateurs intervenant dans une étude "classique" ; par conséquent un certain nombre de règles de sélection est levé dans une étude relativiste des probabilités de transition. De plus un tel traitement met en jeu les fonctions radiales relativistes (V-8) et, par là, introduit déjà une partie des effets relativistes, tels par exemple l'interaction spin-orbite. En particulier, pour les séries de Rydberg des alcalins $np \rightarrow n's$, les fonctions radiales relativistes sont différentes pour les orbitales $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$, ce qui peut conduire à des valeurs différentes pour les deux intégrales $S^0_{j,j'=\frac{1}{2}}(np,n's)$, surtout dans le cas où celles-ci ont une valeur faible due à l'annulation partielle de contributions de signe opposé.

B) Probabilités de transition et forces d'oscillateur.

L'expression (V-1) correspond à la probabilité d'émission $d\,A_{\vec{\varepsilon},d\Omega}(\gamma JM,\gamma'J'M')$ - dans l'angle solide $d\Omega$ d'un seul photon d'énergie, de vecteur d'onde et de polarisation donnés - associée à la

transition de l'état initial $|\Psi) = |\gamma JM)$ vers l'état final $|\Psi') = |\gamma'J'M')$.

Si l'atome n'est pas polarisé dans son état initial, la probabilité de transition $d\,A_{\vec{\varepsilon},d\Omega}(\gamma J,\gamma'J')$ du niveau γJ vers le niveau $\gamma'J'$ est obtenue en sommant sur M' l'expression (V-1) et en la moyennant sur M .

$$d\,A_{\vec{\varepsilon},d\Omega}(\gamma J,\gamma'J') = \frac{1}{2J+1} \sum_{M\,M'} d\,A_{\vec{\varepsilon},d\Omega}(\gamma JM,\gamma'J'M') \quad . \tag{V-16}$$

Or $$\sum_{M\,M'} \left|(\gamma JM|(\vec{T}.\vec{\varepsilon})|\gamma'J'M')\right|^2 = \sum_{M\,M'} \left|(\gamma JM|\vec{T}_Q|\gamma'J'M')\right|^2$$

si on désigne par $$|\vec{T}|^2_{\gamma J,\gamma'J'} = \sum_{M\,M'} \left|(\gamma JM|\vec{T}|\gamma'J'M')\right|^2 \tag{V-17}$$

alors

$$d\,A_{\vec{\varepsilon},d\Omega}(\gamma J,\gamma'J') = \frac{1}{2J+1} \frac{e^2\,\nu}{\hbar c} \frac{1}{3} |\vec{T}|^2_{\gamma J,\gamma'J'}$$

expression qui ne dépend plus de $\vec{\varepsilon}$ ni de $d\Omega$. La sommation sur les angles $(d\Omega)$ et sur les directions de polarisation $(\vec{\varepsilon})$ conduit à la probabilité de transition totale :

$$A(\gamma J,\gamma'J') = \frac{1}{2J+1} \frac{e^2\,\nu}{\hbar c} \frac{8\pi}{3} |\vec{T}|^2_{\gamma J,\gamma'J'} \quad . \tag{V-18}$$

Si on exprime A en s^{-1} , σ en cm^{-1} et $|\vec{T}|^2$ en u. a. , alors :

$$A(\gamma J,\gamma'J') = 18.3275\ 10^8 \frac{1}{2J+1}\ \sigma\ |\vec{T}|^2_{\gamma J,\gamma'J'} \quad . \tag{V-19}$$

Il est possible de définir une grandeur sans dimension, la force d'oscillateur, par la relation :

$$f(\gamma J,\gamma'J') = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \frac{1}{\sigma^2} \frac{2J+1}{2J'+1} A(\gamma J,\gamma'J') \quad . \tag{V-20}$$

Dans les unités ci-dessus pour σ et $|\vec{T}|^2$, la force d'oscillateur a pour expression :

$$f(\gamma J,\gamma' J') = 0,27477\ 10^{10}\ \frac{1}{2J'+1}\ \frac{1}{\sigma}\ |\vec{T}|^2_{\gamma J,\gamma' J'} \quad . \qquad (V\text{-}21)$$

Si l'on restreint l'opérateur transition $\vec{T}$ à la contribution de l'opérateur tensoriel (V-6), de rang total K : $(2\pi\sigma r)^t \{\alpha C^{(\beta)}\}^{(K)}$ l'expression $|T^{(K)}|^2_{\gamma J,\gamma' J'}$ se réduit à :

$$|T^{(K)}|^2_{\gamma J,\gamma' J'} = \frac{3}{2K+1}\ (\gamma J \| T^{(K)} \| \gamma' J')^2 \quad . \qquad (V\text{-}22)$$

Pour les transitions dipolaires électriques, la probabilité de transition A_{E_1} est donnée par l'expression (V-19) où

$$|\vec{T}|^2_{\gamma J,\gamma' J'} = (\gamma J \| \sum_{j=1}^{N} \{\alpha C^{(0)}\}^{(1)}_j \| \gamma' J')^2 \quad . \qquad (V\text{-}23)$$

Pour les transitions dipolaires magnétiques ou quadrupolaires électriques, l'opérateur transition est de la forme $2\pi\sigma r\{\alpha C^{(1)}\}^{(K)}$ où K vaut respectivement 1 et 2 . Dans ce cas la probabilité de transition s'exprime de la façon suivante :

$$A_{EM}(\gamma J,\gamma' J') = \frac{16\pi^3}{h}\ \frac{1}{(2K+1)}\ \frac{\sigma^3}{(2J+1)}\ (\gamma J \| e \sum_{j=1}^{N} r_j \{\alpha C^{(1)}\}^{(K)}_j \| \gamma' J')^2 \qquad (V\text{-}24)$$

ou

$$A_{EM}(\gamma J,\gamma' J') = \frac{3,0391.10^{-6}}{(2K+1)}\ \frac{\sigma^3}{(2J+1)}\ (\gamma J \| e \sum_{j=1}^{N} r_j \{\alpha C^{(1)}\}^{(K)}_j \| \gamma' J')^2 \qquad (V\text{-}25)$$

σ étant exprimé en cm^{-1}, A_{EM} en s^{-1} , et l'élément de matrice réduit en u. a. ; pour K=1 on a : $EM \equiv M_1$ et pour K=2 , $EM \equiv E_2$.

C) Forme équivalente de l'opérateur transition.

Dans l'étude "classique" des probabilités de transition dipolaire électrique on a l'habitude de considérer deux opérateurs : l'opérateur $\vec{r}$ "longueur du dipôle" et l'opérateur $\vec{\nabla}$ "vitesse du dipôle". Ces deux opérateurs sont équivalents si les fonctions d'onde sont les fonctions propres exactes de l'hamiltonien atomique. En fait, dans la plupart des cas, les fonctions d'onde sont obtenues dans l'approximation du champ central et sont solutions d'hamiltoniens monoélectroniques faisant intervenir un potentiel central $U(r)$. La comparaison entre les résultats calculés avec les formules en $\vec{r}$ et $\vec{\nabla}$ fait intervenir le facteur $\frac{\nu_{cal}}{\nu_{exp}}$, où ν_{cal} est la fréquence calculée à l'ordre zéro ; cette comparaison ne fournit donc qu'un test de la validité de la notion de configuration, et par conséquent de la validité de l'hypothèse du champ central. Remplacer ν_{cal} par ν_{exp} dans le calcul des probabilités des transitions faisant intervenir deux configurations différentes revient à introduire partiellement et de façon effective la contribution des mélanges de configurations.

Ces considérations apparaissent de façon analogue dans l'étude relativiste des probabilités de transition. En effet l'étude du commutateur :

$$\left[\sum_{j=1}^{N} \vec{r}_j \, , \, H_0 + H_p \right] = i \hbar c \sum_{j=1}^{N} \vec{\alpha}_j \qquad (V\text{-}26)$$

permet de relier entre eux les éléments de matrice des opérateurs $\vec{r}$ et $\vec{\alpha}$. Récemment GRANT [110] a montré que les différentes expressions relativistes de l'opérateur transition pouvaient être obtenues par des changements de jauge portant sur le potentiel électromagnétique, présentant ainsi un autre aspect de ce même problème.

L'étude des transitions quadrupolaires électriques entre niveaux appartenant à la même configuration $n\ell^N$ fournit un exemple particulièrement intéressant de la comparaison des opérateurs $\vec{r}$ et $\vec{\alpha}$, et nous allons y revenir un peu plus en détail. Pour la configuration $n\ell^N$, l'opérateur équivalent à l'opérateur $\sum_{j=1}^{N} r_j \{\alpha C^{(1)}\}_j^{(2)}$ est de la forme :

$$O_{E_2}^{(2)} = \sum_{\nu k} A_{\nu k}^{1}(2) \sum_{j=1}^{N} w_j^{(\nu k)2}(n\ell, n\ell) \qquad (V-27)$$

les seuls coefficients $A_{\nu k}^{1}(2)$ non nuls sont tels que $(-1)^{\nu+k+1} = 1$. Il n'y a donc qu'un seul coefficient non nul $A_{12}^{1}(2)$; celui-ci est proportionnel à :

$$\int_0^\infty r \left(G_{\ell_{j_-}} F_{\ell_{j_+}} + \frac{2\ell+3}{2\ell-1} G_{\ell_{j_+}} F_{\ell_{j_-}} \right) dr \quad .$$

Dans le cas de la configuration np^N, le coefficient de proportionnalité est égal à $(-2i\sqrt{3} / 15)$. Dans la limite non relativiste $A_{12}^{1}(2) \to 0$; les transitions quadrupolaires électriques entre niveaux de la même configuration $n\ell^N$ sont donc strictement interdites dans la limite non relativiste, si on considère que les fonctions d'onde sont solutions d'un potentiel central. Ces transitions quadrupolaires électriques ne peuvent être dues qu'aux corrélations (qui sont liées à un potentiel réel non central) ou bien aux effets relativistes. L'évaluation de la probabilité de transition quadrupolaire électrique A_{E_2} à l'aide des fonctions radiales obtenues dans l'approximation du champ central, selon l'expression (V-24) tient compte des effets relativistes, y compris l'interaction spin-orbite.

On peut tenir compte partiellement des mélanges de configurations en considérant que les fonctions propres $|\Psi)$ sont solutions de l'hamiltonien $H_0 + H_p$ (I-15), qui contient le terme d'interaction coulombienne $\sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$. En tenant compte de la valeur du commutateur (V-26), il est possible de montrer que :

$$(\Psi \| \sum_{j=1}^{N} r_j \{\alpha C^{(1)}\}_j^{(2)} \| \Psi') = \frac{1}{2i\pi c} \sqrt{\frac{2}{3}} (E'-E) (\Psi \| \sum_{j=1}^{N} r_j^2 C_j^{(2)} \| \Psi') \qquad (V-28)$$

où $(E'-E)$ désigne la valeur calculée de l'écart d'énergie entre les niveaux $|\Psi)$ et $|\Psi')$, ceux-ci étant fonction propre de $(H_0 + H_p)$; $(E'-E)$ ne peut être identifié à $h\,c\,\sigma_{exp}$, où σ_{exp} désigne le nombre d'onde expérimental de la transition, que si les interactions d'ordre supérieur en $(Z\alpha)^2$, tel le terme de Breit, peuvent être négligées dans l'expression de l'hamiltonien. L'expression correspondante de la probabilité de transition quadrupolaire électrique est :

$$A'_{E_2} = \frac{32}{15\pi} \pi^5 \sigma^5 \frac{1}{2J+1} (\gamma J \| \sum_{j=1}^{N} e\, r_j^2 C_j^{(2)} \| \gamma' J')^2 \quad . \qquad (V-29)$$

Le calcul de A'_{E_2} pour des fonctions radiales relativistes obtenues dans l'approximation du champ central tient compte des effets relativistes et partiellement des corrélations ($(E'-E)^2$ est remplacé par $h^2 c^2 \sigma_{exp}^2$) .

Dans le cas où les fonctions d'onde relativistes sont obtenues dans l'approximation du champ central, il est possible de remplacer l'opérateur relativiste apparaissant dans (V-29) par son opérateur équivalent. Dans le cas de transitions quadrupolaires électriques entre niveaux de la même configuration $n\ell^N$ l'expression de ce dernier est la suivante :

$$O'^{(2)}_{E_2} = \sum_{\varkappa k} A'^{1}_{\varkappa k}(2) \sum_{j=1}^{N} w_j^{(\varkappa k)2}(n\ell,n\ell) \qquad (V\text{-}30)$$

les seuls coefficients A non nuls sont tels que $(-1)^{\varkappa+k} = 1$, et font apparaître la quantité $(E'-E)$. Nous avons obtenu deux expressions (V-27) et (V-30) pour l'opérateur transition. Si la notion de configuration est valable $(E'-E) \sim h\,c\,\sigma_{exp}$ et les deux expressions sont équivalentes ; la première fait apparaître le seul opérateur antihermitique $w^{(12)2}$, la seconde est une combinaison linéaire des trois opérateurs hermitiques $w^{(02)2}$, $w^{(11)2}$ et $w^{(13)2}$; l'expression (V-30) présente l'avantage de pouvoir introduire de façon effective une partie des corrélations.

L'expression A'_{E_2} se présente sous une forme analogue à celle obtenue dans un traitement non relativiste, les fonctions propres $|\gamma J\rangle$ et $|\gamma' J'\rangle$ étant alors solutions de l'hamiltonien de Schrödinger ne contenant pas l'interaction spin-orbite :

$$H^{NR} = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{p_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} \right) + \sum_{j<k=1}^{N} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad .$$

Dans ce cas σ^5 représente en fait $\sigma^3_{exp} \times \left(\frac{\Delta E}{hc}\right)^2$ où ΔE désigne l'écart d'énergie calculé à partir de H^{NR}, c'est-à-dire l'écart entre les termes associés aux niveaux γJ et $\gamma' J'$; dans cette approximation, si on néglige les mélanges de configurations, les transitions quadrupolaires électriques entre niveaux appartenant à un même terme sont strictement interdites - (ceci est par exemple le cas des transitions $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ dans une configuration np ou np^5) -. De plus lorsque le couplage réel est très différent du couplage Russell-Saunders, la

notion de terme n'a pas de sens si bien que l'utilisation de l'expression σ^5_{exp} n'est pas justifiée - (un tel exemple est fourni par la configuration $6p^2$ de Pb I) -.

La forme de l'opérateur transition apparaissant dans l'approximation de Pauli a été donnée dans les expressions (V-14) et (V-15) ; celle-ci conduit à l'opérateur "classique" pour les transitions quadrupolaires électriques :

$$(\vec{T}_{NR}\cdot\vec{\varepsilon})_{E_2} = \frac{i}{2mc}\sum_{j=1}^{N}\left([\{\vec{p}_j\ \vec{r}_j\}^{(2)} + \{\vec{r}_j\ \vec{p}_j\}^{(2)}]\ .\ \{\vec{\varepsilon}\ \vec{k}\}^{(2)}\right) \quad . \qquad (V\text{-}31)$$

Si les fonctions d'onde non relativistes sont solutions de l'équation de Pauli

$$H_P^{NR} = \sum_{j=1}^{N}\left(\frac{p_j^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_j} + \xi(r_j)\ \vec{s}_j.\vec{\ell}_j\right) + \sum_{j<k=1}^{N}\frac{e^2}{r_{jk}}$$

l'étude du commutateur

$$\left[\sum_{j=1}^{N}\vec{r}_j\ ,\ H_P^{NR}\right] = \frac{i\hbar}{m}\sum_{j=1}^{N}\vec{p}_j + \hbar\sqrt{2}\sum_{j=1}^{N} r_j\ \xi(r_j)\left\{s^{(1)}\ C^{(1)}\right\}_j^{(1)}$$

permet de remplacer l'opérateur transition par :

$$(\vec{T}_{NR}\cdot\vec{\varepsilon})_{E_2} = \left(\left[\frac{1}{2\hbar c}(E'-E)\sqrt{\frac{2}{3}}\sum_{j=1}^{N} r^2\ C_j^{(2)}\right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{c}\sum_{j=1}^{N} r_j^2\ \xi(r_j)\left\{s^{(1)}\ C^{(2)}\right\}_j^{(2)}\right].\{\varepsilon\ k\}^{(2)}\right) \qquad (V\text{-}32)$$

où cette fois (E'-E) désigne l'écart d'énergie calculé entre les deux niveaux ; le second terme qui apparaît dans (V-32) est un terme de correction relativiste.

Dans un traitement relativiste il est possible d'introduire une autre expression pour l'opérateur probabilité de transition, dans le cas des transitions quadrupolaires électriques entre niveaux appartenant à la même configuration $n\ell^N$. En effet dans l'expression (V-27) la grandeur radiale $A^1_{12}(2)$ fait intervenir l'élément de matrice réduit $(n\ell j \| r \{ \alpha\, C^{(1)} \}^{(2)} \| n\ell j')$ calculé entre fonctions d'onde relativistes solutions de l'hamiltonien de Dirac associé au potentiel central $U(r)$ et correspondant aux valeurs propres $\varepsilon_{n\ell j}$. En utilisant l'égalité (V-28) il est possible de remplacer l'élément de matrice réduit ci-dessus par :

$$\frac{1}{2i\pi c} \sqrt{\frac{2}{3}} \, (\varepsilon_{n\ell j'} - \varepsilon_{n\ell j}) \, (n\ell j \| r^2 \, C^{(2)} \| n\ell j') \quad .$$

On obtient alors l'expression A''_{E_2} pour la probabilité de transition quadrupolaire électrique, celle-ci faisant intervenir les intégrales radiales

$$\int_0^\infty r^2 \, (G_{n\ell j}(r) \, G_{n\ell j'}(r) + F_{n\ell j}(r) \, F_{n\ell j'}(r)) \, dr$$

En conclusion, la comparaison entre les résultats obtenus avec les opérateurs $\vec{\alpha}$ et $\vec{r}$ est strictement liée à la comparaison entre ΔE_{cal} et $h\, c\, \sigma_{exp}$. Comme nous l'avons déjà dit, remplacer ΔE_{cal} par $h\, c\, \sigma_{exp}$, permet de tenir compte de façon effective d'une partie des corrélations. Pour des transitions entre niveaux appartenant à des configurations différentes, si les mélanges de configurations sont peu importants l'hypothèse du champ central est bien vérifiée, ce qui est équivalent à remplacer $\Delta\varepsilon$, différence des énergies monoélectroniques, par $h\, c\, \sigma_{exp}$. Pour l'étude des transitions quadrupolaires entre niveaux

appartenant à la même configuration $n\ell^N$, l'expression "classique" de la probabilité de transition ($\propto \sigma^5 < \| r^2 C^{(2)} \| >^2$) obtenue en négligeant l'interaction spin-orbite dans l'hamiltonien introduit cette interaction de façon effective par l'intermédiaire de σ^2_{exp} .

II. ETUDE DES TRANSITIONS DIPOLAIRES ELECTRIQUES.

Nous avons vu au début de ce chapitre (I-A-2°)) que l'opérateur relativiste apparaissant dans l'étude des transitions dipolaires électriques se réduit dans la limite non relativiste à l'opérateur "vitesse du dipôle". Pour les transitions dipolaires électriques "permises" classiquement et correspondant à des valeurs non négligeables des forces d'oscillateur, le traitement relativiste conduit à des résultats très voisins de ceux d'une étude "classique", comme nous le montrons dans le premier paragraphe. L'étude de forces d'oscillateur faibles fait l'objet d'un second paragraphe. D'après les relations (V-9) et (V-23), les forces d'oscillateur des transitions dipolaires électriques sont en première approximation proportionnelles à

$$(\gamma J \| A^0_{01}(1) \sum_{j=1}^{N} w_j^{(01)1}(n\ell, n'\ell') \| \gamma' J')^2 \quad .$$

Une faible valeur de la force d'oscillateur peut être due soit aux variables angulaires - comme dans le cas des transitions $\Delta S \neq 0$ entre niveaux Russell-Saunders presque purs - soit à la grandeur radiale $A^0_{01}(1)$.

Dans de tels cas les opérateurs $A^{0}_{11}(1) \sum_{j=1}^{N} w_j^{(11)1}(n\ell,n'\ell')$ et $A^{(0)}_{12}(1) \sum_{j=1}^{N} w_j^{(12)1}(n\ell,n'\ell')$ peuvent apporter une contribution non négligeable aux forces d'oscillateur.

A) Transitions permises entre niveaux peu excités.

1°) Durée de vie des niveaux 6p , 7p et 8p du césium.

Nous donnons dans l'Annexe I les résultats obtenus par notre méthode et concernant les durées de vie des niveaux 6p , 7p et 8p du césium, ainsi que les valeurs obtenues "classiquement" par HEAVENS [111] et WARNER [112]. Pour évaluer les intégrales radiales HEAVENS utilise l'approximation de BATES et DAMGAARD [113] correspondant à un potentiel coulombien ; le potentiel choisi par WARNER est également coulombien, mais ses calculs introduisent le mélange de configurations dû à l'interaction spin-orbite. Pour les niveaux 6p les diverses méthodes conduisent à des valeurs voisines et en accord avec les résultats expérimentaux. Il en est de même pour les durées de vie des niveaux 7p et 8p , mais il faut se rappeler que les durées de vie font apparaître une somme de probabilités de transition, ce qui les rend moins sensibles à la méthode de calcul utilisée. Ainsi, bien que les valeurs des durées de vie coïncident, il y a parfois un facteur 2 ou 3 entre les valeurs des probabilités de transition obtenues par les différentes méthodes ; ne connaissant pas les valeurs expérimentales des probabilités de transition, il est impossible de savoir quel est le gain apporté par le traitement relativiste.

2°) Forces d'oscillateur et durées de vie dans le spectre du xénon.

Pour juger de l'influence des effets relativistes sur les probabilités de transition dipolaire électrique, nous avons repris partiellement l'étude effectuée par AYMAR [114, 115] sur le xénon ; ce travail utilise la méthode du potentiel central non relativiste. Mis à part le cas des raies de résonance, on n'a mesuré aucune probabilité de transition dans ce spectre ; les seules comparaisons avec des valeurs expérimentales portent donc sur les durées de vie.

Nous donnons dans le tableau XIII les résultats τ_D obtenus pour les durées de vie des niveaux $5p^5 6p$ de Xe I , ainsi que les valeurs τ_r et τ_∇ obtenues par AYMAR dans un calcul au premier ordre utilisant respectivement les expressions "longueur" et "vitesse" du dipôle ; nous présentons également les valeurs expérimentales τ_{exp} correspondantes. Les valeurs τ_r et τ_∇ devraient être rigoureusement identiques, si on utilisait les fonctions propres exactes de l'atome ; leur écart est assez important, et peut atteindre 50%, ce qui montre que les fonctions d'onde d'ordre zéro ne sont pas très satisfaisantes, et donne une idée de la valeur des résultats. Signalons que les valeurs calculées à partir de l'expression τ_∇ sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales. Le calcul relativiste τ_D conduit également à des résultats assez proches de τ_∇ ; ceci est dû au fait que dans la limite non relativiste (V-10) la forme de l'opérateur transition, que nous avons utilisée, s'exprime en fonction de l'opérateur $\vec{\nabla}$. La comparaison avec les valeurs expérimentales est assez difficile compte tenu de la dispersion de ces dernières ; d'autre part il s'agit de

Tableau XIII

Durées de vie (ns) des niveaux $5p^5 6p$ de Xe I .

Niveaux	Théorie			Expérience			
(Paschen)	τ_D	τ_r	τ_V	1)	2)	3)	4)
$2p_1$	36.3	27.2	35.0	30 ± 3	38.5 ± 1.5		
$2p_2$	34.8	23.9	36.1	35 ± 2	43.5 ± 1.5		
$2p_3$	34.6	26.3	35.6	34 ± 2	39 ± 1.5	38.1 ± 1.3	
$2p_4$	50.9	37.2	48.8				
$2p_5$	31.6	24.7	32.3	30 ± 4	40 ± 12		
$2p_6$	30.6	27.4	31.7	48 ± 6	33 ± 20	38.8 ± 1.3	
$2p_7$	35.8	29.0	35.2			35.9 ± 1.5	
$2p_8$	34.3	24.7	34.4			21.4 ± 4.5	25 ± 4
$2p_9$	40.1	32.9	37.0				35 ± 5
$2p_{10}$	44.6	29.0	40.5				

1) VEROLAINEN Ya. F. et OSHEROVITCH A. L. (1969) Opt. and Spect. 27 14

2) ALLEN L., JONES D. G. C. et SCHOFIELD J. (1969) J. Opt. Soc. Am. 59 842

3) HUSSON X. et MARGERIE J. (1972) Optics Comm. 5 139

4) TSUKAKOSHI M. et SHIMODA K. (1969) J. Phys. Soc. Japan 26 758.

calculs au premier ordre et AYMAR a montré que les effets du second ordre apportent parfois des corrections de l'ordre de 30%

Nous avons également étudié les raies de résonance du xénon, en tenant compte du mélange explicite des configurations $5p^5(6s+5d)$. La forme de l'opérateur transition est la suivante :

$$\sum_{j=1}^{n} (A^s_{01}\, w_j^{(01)1}(6s,5p) + A^s_{11}\, w_j^{(11)1}(6s,5p) + A^d_{01}\, w_j^{(01)1}(5d,5p) + A^d_{11}\, w_j^{(11)1}(5d,5p) + A^d_{12}\, w_j^{(12)1}(5d,5p)) \quad . \quad (V\text{-}33)$$

Nous avons pu évaluer par notre méthode les grandeurs radiales A apparaissant dans cette expression ; celles-ci, exprimées en unités atomiques, valent respectivement :

$A^s_{01} = -0,1937 \times 10^{-2}$, $A^s_{11} = 0,3858 \times 10^{-4}$, $A^d_{01} = 0,3950 \times 10^{-2}$, $A^d_{11} = -0,3225 \times 10^{-4}$ et $A^d_{12} = 0,2074 \times 10^{-4}$. L'étude empirique des configurations $5p^5(6s+5d)$ permet de déterminer la fonction d'onde du niveau $1s_2$ (notation de Paschen) ; celle-ci est la suivante :

$$\Psi(1s_2) \equiv -\sqrt{0,3444}\,|5p^5 6s\ ^1P_1> + \sqrt{0,3900}\,|5p^5 6s\ ^3P_1> + \sqrt{0,0029}\,|5p^5 5d\ ^1P_1> - \sqrt{0,2485}\,|5p^5 5d\ ^3P_1> + \sqrt{0,0142}\,|5p^5 5d\ ^3D_1> \quad .$$

Le calcul de la force d'oscillateur correspondante ^1f dépend assez notablement des valeurs des intégrales radiales et il est par conséquent préférable d'utiliser les fonctions radiales relativistes qui introduisent directement une partie des effets relativistes. Les résultats sont présentés dans le Tableau XIV . Les valeurs théoriques f_r et f_∇ sont

obtenues par AYMAR par un traitement non relativiste des opérateurs "vitesse" et "longueur" du dipôle. Notre calcul f_D est en bon accord avec les valeurs expérimentales récentes de WIEME et MORTIER [116].

Tableau XIV

Force d'oscillateur des raies de résonance de Xe I .

	Théorie			Expérience
	f_D	f_r	f_V	
^3f	0,256	0,246	0,251	0,214 ± 0,020
^1f	0,183	0,268	0,230	0,180 ± 0,040

3°) Probabilités de transition dans les métalloïdes .

Nous avons déterminé par notre méthode quelques valeurs des forces d'oscillateur et des durées de vie pour des métalloïdes moyennement lourds.

Nous présentons dans l'Appendice D (Tableaux D I et D II) les résultats concernant les forces d'oscillateur des transitions $np(n+1)s \rightarrow np^2$ des spectres de l'étain (n=5) et du plomb (n=6) . Dans ces deux exemples l'étude du couplage intermédiaire est immédiate ; d'autre part nous avons totalement négligé les mélanges de configurations, en particulier les mélanges $np(n+1)s$, $np\ nd$ qui ne sont sans doute pas négligeables. Nous comparons nos résultats avec ceux obtenus par GRUZDEV [117] en utilisant la méthode théorique de BURGESS et SEATON [118], méthode dérivée de l'approximation de COULOMB. Les durées de

vie que nous avons calculées pour les niveaux ^3P_J de l'étain sont supérieures aux valeurs expérimentales de HOLMGREN et SVANBERG [119], par contre pour le niveau $^1P_1$ l'accord est satisfaisant. Dans le cas du plomb, nos calculs permettent d'interpréter les valeurs expérimentales des forces d'oscillateur déterminées par la méthode du crochet par PENKIN et SLAVENAS [120], ainsi que les durées de vie mesurées par GARPMAN et al [121].

Le tableau D III présente les résultats que nous avons obtenus pour les durées de vie des niveaux 6s , 6p , 5d et 6d de l'indium I, ainsi que les valeurs expérimentales de ANDERSEN et SÖRENSEN [122] ; l'accord est dans ce cas très satisfaisant.

Nous avons également essayé d'interpréter la valeur expérimentale publiée par ces mêmes auteurs et concernant la durée de vie du niveau $5s5p\ ^3P_1$ de In II ; cette valeur est $\tau_{exp} = (125 \pm 25)$ ns * ; le traitement relativiste au premier ordre de la probabilité de transition $5s5p\ ^3P_1 \rightarrow 5s^2\ ^1S_0$ conduit à $\tau_1 = 478$ ns . En fait un calcul au premier ordre est insuffisant et il faudrait tenir compte de façon aussi exacte que possible du mélange de configurations $5s^2 + 5p^2$. En effet un calcul de perturbation permet de déterminer approximativement la fonction d'onde du niveau $5s^2\ ^1S_0$:

$$\Psi(5s^2\ ^1S_0) \approx |5s^2\ ^1S_0\rangle - 0{,}1\ |5p^2\ ^1S_0\rangle - 0{,}02\ |5p^2\ ^3P_0\rangle$$

cette fonction d'onde conduit à la valeur $\tau_2 = 315$ ns ; ceci montre que la probabilité de transition correspondante est très sensible à la fonction d'onde choisie.

---

* 1 ns = 10^{-9} s .

Le dernier exemple concerne la durée de vie du niveau $5p^3 6s\ ^5S_2$ de Te I . La valeur expérimentale déterminée par effet Hanle par GARPMAN et al [123] est $\tau_{exp} = (71.8 \pm 2.2)$ ns , valeur très différente du résultat théorique obtenu par GRUDZEV [124] $\tau_G = 320$ ns . Notre traitement conduit au premier ordre à la valeur $\tau_{PCR} = 122$ ns , qui est en meilleur accord avec le résultat expérimental.

Comme conclusion à l'étude des probabilités de transition dipolaire électrique, il est possible de dégager les deux propriétés suivantes :

- pour les transitions permises, telles les transitions $6p \rightarrow 6s$ du césium ou les transitions $np(n+1)s \rightarrow np^2$ de l'étain et du plomb, un traitement relativiste, comme celui que nous avons effectué, n'apporte pas un gain très important par rapport à une étude "classique". L'étude des durées de vie est bien sûr encore moins sensible à la méthode de calcul utilisée, comme le montrent les exemples traités (césium et xénon).

- pour les transitions qui, à cause du couplage des niveaux mis en jeu, conduisent à de faibles valeurs des probabilités de transition, les résultats de traitements "classiques" et relativistes peuvent être très différents ; de plus de tels résultats dépendent notablement de la forme choisie pour les fonctions d'onde. Les spectres de In II et Te I nous ont fourni deux exemples de ce type ; dans le paragraphe suivant, nous revenons sur ce point de façon plus détaillée.

B) Transitions dipolaires électriques associées à des forces d'oscillateur faibles.

Dans ce paragraphe nous discutons deux exemples de forces d'oscillateur faibles. Ces faibles valeurs peuvent être dues aux variables radiales, comme dans le cas de la série principale du césium, ou aux variables angulaires , comme pour les transitions $nsnp\ ^3P_1 \rightarrow ns^2\ ^1S_0$ des éléments du Groupe II.

1°) Forces d'oscillateur de la série principale du césium.

Les forces d'oscillateur de la série principale $n\ ^2P \rightarrow 6\ ^2S$ du césium ont donné lieu à de nombreuses études expérimentales et théoriques. A l'origine de ces travaux se trouve l'observation d'une valeur anormale pour le rapport d'intensité R des deux composantes des doublets ; en effet en considérant les poids statistiques des deux niveaux excités $n\ ^2P_j$ on obtient la valeur théorique $R_{th} = 2$ alors que expérimentalement KVATER et MEISTER [125], par exemple, ont obtenu la valeur $R=8$ pour $n=12$. FERMI [126] a, le premier, expliqué ce phénomène en considérant le mélange de configurations dû à l'interaction spin-orbite. D'autres phénomènes anormaux dans les spectres des alcalins lourds sont également dus à l'interaction spin-orbite : SEATON [127] interprèta ainsi la valeur non nulle du minimum observé pour la section efficace de photoionisation et FANO [128] put rendre compte de cette façon de l'obtention d'électrons polarisés dans un processus de photoionisation du césium à l'aide de lumière polarisée circulairement.

Plusieurs études théoriques concernent la valeur du rapport R , mais les résultats n'en sont pas concordants : ainsi WEISHEIT [129] a

trouvé un maximum pour $n=16$, mais ce fait n'est pas reproduit par les calculs de NORCROSS [130]. Ces deux auteurs introduisent l'interaction spin-orbite dans l'hamiltonien pour obtenir les fonctions d'onde ; il apparaît alors une singularité en $1/r^3$ à l'origine, si bien qu'on obtient des fonctions radiales différentes pour les deux orbitales $n\,^2P_{1/2}$ et $n\,^2P_{3/2}$. Ces deux auteurs ont également tenu compte de la polarisation de coeur. En fait de telles études ne sont pas totalement satisfaisantes et il est préférable d'effectuer un traitement relativiste ; les effets relativistes sont alors partiellement introduits de façon implicite par l'intermédiaire des fonctions d'onde elles-mêmes, et l'opérateur transition fait apparaître explicitement les autres effets relativistes.

Nos résultats sont présentés dans l'Annexe I. Nous avons effectué un traitement au premier ordre ainsi qu'un traitement partiel des mélanges de configurations proches pour des niveaux de mêmes nombres quantiques n , ℓ et j ; ceci permet d'évaluer un ordre de grandeur de la contribution des effets relativistes à la valeur du rapport R , mais ne tient pas compte des effets du second ordre associés à l'excitation d'un électron des couches fermées. Nous avons vérifié que dans notre étude les termes de retardement $(t\geqslant 2)$ apportent une contribution 10^5 fois plus faible que celle provenant du terme $t=0$. Nos calculs conduisent à des valeurs R nettement différentes de 2, mais plus faibles que celles obtenues par WEISHEIT et NORCROSS ; ainsi pour $n=10$ notre résultat est $R_{PCR} \simeq 6$ alors que ces deux auteurs obtiennent respectivement $R_W = 20$ et $R_N = 42$.

Pour interpréter nos résultats nous avons étudié dans la seconde limite de Pauli l'opérateur associé aux transitions dipolaires électriques ; ce travail figure dans l'Appendice E. Nous donnons dans le Tableau XV la valeur obtenue dans notre traitement pour l'élément de matrice réduit relativiste $(15\ ^2P_j \| mc\ \vec{\alpha} \| 6\ ^2S_{1/2})$, ainsi que les résultats correspondant à la première et à la seconde limites de Pauli : $\langle 15\ ^2P_j \| \vec{p} \| 6\ ^2S_{1/2} \rangle$ et $\langle 15\ ^2P_j \| \vec{p} + \Delta\vec{p} \| 6\ ^2S_{1/2} \rangle$. Les corrections apportées par la seconde limite de Pauli sont faibles, de l'ordre de 1% ; pour l'orbitale $15\ ^2P_{1/2}$ l'accord entre le calcul relativiste et la limite non relativiste correspondante est de l'ordre de grandeur de la précision des calculs. Par contre pour l'orbitale $15\ ^2P_{3/2}$, il y a presque un facteur 2 entre ces résultats et il est impossible de rendre compte de cet écart par l'étude de la seconde limite de Pauli.

Tableau XV

1ème et 2ème limites de Pauli de $(15\ ^2P_j \| mc\ \vec{\alpha} \| 6\ ^2S_{1/2})$

pour le Cs I .

	j=1/2	j=3/2
$(15\ ^2P_j \| mc\ \vec{\alpha} \| 6\ ^2S_{1/2})$	$-0.234\ 10^{-2}$	$+0.623\ 10^{-2}$
$\langle 15\ ^2P_j \| \vec{p} \| 6\ ^2S_{1/2} \rangle$	$-0.224\ 10^{-2}$	$+0.318\ 10^{-2}$
$\langle 15\ ^2P_j \| \vec{p}+\Delta\vec{p} \| 6\ ^2S_{1/2} \rangle$	$-0.226\ 10^{-2}$	$+0.320\ 10^{-2}$

Le calcul des éléments de matrice réduits $(15\ ^2P_j \| mc\ \vec{\alpha} \| 6\ ^2S_{1/2})$ fait intervenir les intégrales $I_{\pm}$, définies dans l'Appendice E ; dans la première limite de Pauli ces intégrales sont toutes deux égales à

l'intégrale I. Or les résultats sont les suivants : $I = 0,1004 \times 10^{-4}$, $I_+ = 0,1967 \times 10^{-4}$ et $I_- = 0,1047 \times 10^{-4}$. Pour $j=1/2$ l'intégrale a une valeur en accord avec la limite non relativiste mais pour $j=3/2$ l'intégrale I_+ est près de 2 fois plus grande que la limite non relativiste. On retrouve ce même facteur 2 en comparant $\int_0^\infty G_{p_{3/2}} F_s \, dr$ et $\int_0^\infty G_{p_{1/2}} F_s \, dr$. En fait les fonctions G_{p_j} et F_s intervenant dans ces intégrales sont des fonctions oscillantes presque "en quadrature", si bien que l'évaluation de ces intégrales fait apparaître des quantités du même ordre de grandeur, mais de signes opposés et par conséquent les corrections d'ordre supérieur ou égal à $(Z\alpha)^2$ pour la fonction G_{p_j} ne peuvent être négligées. Pour rendre compte de ces effets il faudrait étudier la 3ème limite de Pauli ; ce problème est assez complexe, aussi nous ne l'avons pas traité.

En conclusion, il est impossible de rendre compte de la valeur élevée du rapport des intensités des deux composantes du doublet $n\,^2P \rightarrow 6\,^2S$ de la série principale du césium dans une étude de la seconde limite de Pauli ; il s'agit donc, suivant notre convention, d'un "phénomène d'origine purement relativiste".

2°) Transitions $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ des éléments du Groupe II.

Dans l'étude des transitions dipolaires électriques interdites "classiquement" dans le schéma de couplage Russell-Saunders extrême, la contribution des effets relativistes ne peut être négligée, puisqu'elle lève certaines règles de sélection. Un exemple de ce type est présenté dans l'Annexe V : il s'agit des raies de résonance $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ des éléments du Groupe II.

"Classiquement" on rend compte de ces transitions en étudiant le couplage intermédiaire dans les configurations npns ; ceci conduit à écrire la fonction d'onde du niveau $^3P_1$ sous la forme :

$$\Psi(^3P_1) = a\,|\,^3P_1\rangle + b\,|\,^1P_1\rangle \quad .$$

Pour tous les éléments du Groupe II, le couplage Russell-Saunders constitue une excellente approximation, si bien que le rapport b/a est faible ; ce rapport varie de -0,0079 pour le calcium à -0,1598 pour le mercure et est encore plus petit pour les atomes plus légers. Dans un traitement "classique" la transition entre les niveaux purs $|nsnp\ ^3P_1\rangle$ et $|ns^2\ ^1S_0\rangle$ est rigoureusement interdite ; par contre, dans un traitement relativiste, la forme de l'opérateur transition est la suivante :

$$\sum_{j=1}^{N} \left(A_{01}\, w_j^{(01)1}(np,ns) + A_{11}\, w_j^{(11)1}(np,ns)\right) \quad . \qquad \text{(V-34)}$$

La présence de l'opérateur $w^{(11)1}$ de rang égal à 1 dans l'espace de spin rend permise la transition $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$.

Pour les transitions étudiées, l'élément de matrice réduit de l'opérateur transition a pour expression : $\sqrt{3}\,(b\,A_{01} - a\,A_{11})$. Le premier terme correspond au couplage intermédiaire, et le rapport $|b/a|$ croît quand le numéro atomique Z augmente ; le second terme est d'origine relativiste et le rapport $|A_{11}/A_{01}|$ croît également avec Z . Ces deux phénomènes apportent des contributions variant en sens opposé pour les divers éléments du Groupe II, mais en aucun cas on ne peut négliger les effets relativistes puisque le rapport $|a\,A_{11}/b\,A_{01}|$ varie de 0,320 pour Ca I à 0,141 pour Hg I .

La méthode que nous venons de décrire nous permet de calculer les durées de vie des niveaux $nsnp\ ^3P_1$; l'écart avec les valeurs expérimentales correspondantes ne dépasse pas 7% , ce qui est très satisfaisant compte tenu de la simplicité de notre méthode qui correspond à un calcul au premier ordre. Dans le calcul de la durée de vie du niveau $6s6p\ ^3P_1$ de Ba I il faut tenir compte des probabilités de transition $6s6p \rightarrow 6s^2$ et $6s6p \rightarrow 6s5d$; l'étude de ces dernières est liée dans un traitement "classique" à l'évaluation de l'intégrale $\int_0^\infty r\, R_{6p}\, R_{5d}\, dr$, intégrale qui est très sensible au recouvrement des deux fonctions radiales $R_{6p}(r)$ et $R_{5d}(r)$, et dépend par conséquent de la forme choisie pour le potentiel central $U(r)$. C'est pourquoi, dans le cas de Ba I , il est plus difficile de mettre en évidence la contribution des effets relativistes à la durée de vie du niveau $^3P_1$. Dans l'étude du mercure, l'accord théorie-expérience est peu satisfaisant (l'écart est de 25%) mais nous aurions dans doute dû tenir compte des mélanges de configurations $(6s^2 + 6p^2)$ d'une part et $6p(6s + 5d)$ d'autre part ; en effet KIM et BAGUS [131] ont montré, dans le cas des probabilités de transition $nsnp\ ^1P_1 \rightarrow ns^2\ ^1S_0$ des éléments du Groupe II A, qu'il est suffisant d'introduire ce type d'interactions pour rendre compte de la majeure partie des corrélations entre électrons de valence.

Le long d'une séquence isoélectronique l'importance des effets relativistes augmente, si bien que le rapport $|A_{11}/A_{01}|$ croît. Ainsi dans la séquence de l'hélium ce rapport, négligeable pour He I , atteint la valeur 0,104 pour Ar XVII , si bien que dans le calcul de la probabilité de transition $1s2p\ ^3P_2 \rightarrow 1s2s\ ^3S_1$ l'opérateur $A_{11} \sum_j w_j^{(11)} 1(2p,2s)$

apporte une contribution de l'ordre de 20% . Ainsi pour les éléments fortement ionisés les probabilités des transitions dipolaires électriques permises "classiquement" peuvent être notablement affectées par les effets relativistes ; malheureusement on dispose de peu de valeurs expérimentales si bien qu'il est souvent difficile de juger du gain apporté par notre traitement relativiste.

III. "TRANSITIONS INTERDITES".

Cette dernière partie est consacrée à l'application du formalisme général, à l'étude des "transitions interdites", suivant la convention choisie dans l'introduction de ce chapitre. Comme nous l'avons déjà fait dans l'étude des transitions dipolaires électriques, il faut considérer deux types de transitions : dans le cas des transitions dipolaires magnétiques ou quadrupolaires électriques permises dans une étude "classique", le traitement relativiste n'apporte que de faibles corrections ; par contre, pour des "transitions interdites classiquement" ou des transitions d'un rang multipolaire plus élevé, il faut obligatoirement considérer l'opérateur relativiste, car lui seul fait intervenir simultanément les effets relativistes et ceux du retardement.

A) Transitions dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques.

Nous avons donné au début de ce chapitre (I-B) l'expression générale des probabilités de transition dipolaire magnétique (M_1) et quadrupolaire électrique (E_2) obtenue en négligeant totalement les phénomènes d'interférence entre ces deux types de rayonnement. Ce phénomène a été observé expérimentalement dans le plomb par HULTS [132] et plus récemment par MORILLON et VERGES [99] dans le tellure ; à notre connaissance on ne dispose pas de valeurs expérimentales suffisamment précises pour permettre une interprétation quantitative détaillée de ce phénomène. C'est pourquoi nous ne le considérons pas dans la suite de notre exposé.

1°) Transitions quadrupolaires électriques $n\,^2D \rightarrow 6\,^2S$ de Cs I .

Nous présentons dans l'Annexe I les valeurs des probabilités de transition $n\,^2D \rightarrow 6\,^2S$ du spectre de césium calculées par notre méthode ; dans ce travail nous avons négligé les termes de retardement t impair, $t \geqslant 3$, ainsi que l'opérateur de rang total $K=1$ $r\{\alpha\, C^{(1)}\}^{(1)}$ qui correspond aux transitions dipolaires magnétiques, car ces deux types de termes introduisent des corrections respectivement 10^{+4} et 10^{+5} fois plus faibles que la valeur du terme quadrupolaire électrique non retardé $(t=1\,,\,K=2)$. Notre étude montre l'importance des mélanges de configurations, puisque celles-ci introduisent un facteur 2 sur les probabilités de transition $6\,^2D \rightarrow 6\,^2S$; ce phénomène a déjà été mis en évidence dans l'étude du spectre du césium. Nos résultats sont en accord avec les mesures de SAYER et al [133] et les calculs "classiques" de WARNER [112].

2°) "Transitions interdites" dans les configurations np^N des métalloïdes.

GARSTANG [134] a calculé les valeurs des probabilités de transition dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique pour un grand nombre d'atomes et d'ions ; ces résultats concernent en particulier les configurations fondamentales des métalloïdes. GARSTANG a effectué un traitement "classique" tenant compte du couplage intermédiaire ; pour les transitions quadrupolaires électriques il a obtenu les valeurs des intégrales radiales $\int_0^\infty r^2 R^2_{np}(r)\, dr$ en extrapolant aux configurations $5p^N$ et $6p^N$ les résultats de calculs autocohérents effectués pour les configurations $2p^N$, $3p^N$ et $4p^N$. Nous avons effectué un traitement relativiste des probabilités de transition $5\ ^2P_{1/2} \rightarrow 5\ ^2P_{3/2}$ de l'iode, et $5p^4\ ^1D_2 \rightarrow 5p^4\ ^3P_2$ du tellure.

Dans le cas de l'iode, si on néglige tout mélange de configurations, on peut travailler simplement sur la base j-j et calculer directement les expressions des éléments de matrice réduits

$$(np^5\ ^2P_{1/2} \| \sum_{j=1}^{N} r_j \{\alpha\, C^{(1)}\}^{(K)}_j \| np^5\ ^2P_{3/2}) \quad ,$$

avec K=1 ou 2 , pour obtenir les probabilités de transition dipolaire magnétique A_{M_1} ou quadrupolaire électrique A_{E_2} au premier ordre de la théorie du champ central. Nous avons vérifié que les termes de retardement t impair, $t \geqslant 3$, apportent des contributions 10^8 fois plus faibles que la valeur du terme t=1 . Nos résultats (PCR) sont présentés dans le Tableau XVI ; nous donnons également les valeurs obtenues "classiquement" par GARSTANG [134]. La valeur expérimentale est celle

obtenue par DERWENT et THRUSH [135] à partir de l'étude de la durée de vie du niveau $^2P_{1/2}$; celle-ci est déterminée à peu près uniquement par la probabilité de transition dipolaire magnétique.

Tableau XVI

Probabilités de transition (en s^{-1}) $5p^5\ ^2P_{3/2} \rightarrow 5p^5\ ^2P_{1/2}$ de l'iode.

	Théorie		Expérience
	PCR	GARSTANG	
A_{M_1}	7,85	7,8	5.9 ± 1.5
A_{E_2}	0,064	0,055	

La valeur obtenue par GARSTANG pour la probabilité de transition dipolaire magnétique est très voisine de la nôtre ; ceci n'est pas très surprenant puisque dans une étude "classique" au premier ordre du champ central, le calcul ne fait intervenir ni couplage intermédiaire, ni intégrale radiale, et peut par conséquent être effectué de façon exacte. L'écart entre théorie et expérience provient sans doute des effets dus à la polarisation de coeur. L'écart sur les valeurs théoriques de la probabilité de transition quadrupolaire électrique est de 20% , mais il ne faut pas oublier que GARSTANG a utilisé une évaluation approximative de l'intégrale $\int_0^\infty r^2\ R_{5p}^2(r)\ dr$.

Le second exemple que nous ayons étudié concerne la transition $5p^4\ ^1D_2 \rightarrow 5p^4\ ^3P_2$ du tellure ; pour une telle transition, en couplage Russell-Saunders extrême et en l'absence d'effets relativistes, les deux

types de rayonnement - dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique - sont interdits. Nous avons vérifié que les termes de retardement $t \geqslant 3$ sont négligeables, et nous avons utilisé l'expression de l'opérateur transition, obtenue à partir du formalisme des opérateurs équivalents.

Pour la probabilité de transition dipolaire magnétique notre valeur $A^{PCR}_{M_1} = 3,281\ s^{-1}$ est très proche de celle obtenue par GARSTANG [134] $A^{G}_{M_1} = 3,3\ s^{-1}$. Ceci est dû au fait que les corrections relativistes apparaissant dans les intégrales $S^{1}_{jj'}(5p,5p)$ (V-8) sont inférieures à 3×10^{-3} en valeur relative.

Pour étudier la probabilité de transition quadrupolaire électrique nous avons utilisé les différentes expressions discutées au début de ce chapitre (cf. I-C). Les calculs relativistes A_{E_2}, A'_{E_E} et A''_{E_2} correspondent respectivement aux opérateurs :

$$\sum_{j=1}^{N} r_j \{\alpha\, C^{(1)}\}^{(2)}_j \quad , \quad \sum_{j=1}^{N} \sigma_{exp}\, r_j^2\, C^{(2)}_j \quad \text{et}$$

$$\frac{1}{\hbar c} (\varepsilon_{5p_{3/2}} - \varepsilon_{5p_{1/2}}) (5p_{1/2} \| r^2\, C^{(2)} \| 5p_{3/2}) \sum_{j=1}^{N} w_j^{(12)2}\, (5p,5p) \ ;$$

les résultats sont les suivants :

$$A_{E_2} = 0,0896\ s^{-1} \qquad A'_{E_2} = 0,0794\ s^{-1} \qquad A''_{E_2} = 0,0896\ s^{-1} .$$

La différence entre les valeurs A_{E_2} et A''_{E_2} est égale à $4 \times 10^{-6}\ s^{-1}$; en fait ces deux expressions sont strictement équivalentes puisque A''_{E_2} est obtenu à partir de A_{E_2} en tenant compte de l'égalité (V-28) qui est obligatoirement vérifiée pour des fonctions d'onde solutions d'un champ central ; l'écart $(A_{E_2} - A''_{E_2})$ n'est par conséquent dû qu'à des imprécisions numériques. L'écart entre les valeurs A_{E_2} et A'_{E_2}

provient du fait que le potentiel réel n'est pas un potentiel central et que par conséquent $|h\,c\,\sigma_{exp}/\Delta E| \neq 1$. Pour le même potentiel central le traitement "classique" de l'opérateur $\sum_{j=1}^{N} r_j^2\, C_j^{(2)}$ conduit à la valeur $A_{E_2}^{NR} = 0{,}0971\ s^{-1}$ valeur différente de celle estimée par GARSTANG 134) $A_{E_2}^{G} = 0{,}077\ s^{-1}$. La comparaison entre les valeurs $A_{E_2}^{NR}$ et A'_{E_2} montre que les effets relativistes apportent une contribution de l'ordre de 20% et qu'ils se traduisent par une concentration de la fonction d'onde 5p vers le noyau. En considérant que les fonctions d'onde non relativistes sont solutions d'un hamiltonien de Pauli correspondant à un potentiel central $U(r)$, et contenant l'interaction spin-orbite nous avons obtenu l'expression (V-32) pour l'opérateur transition quadrupolaire électrique ; cette expression conduit à la valeur $A_{E_2}^{NR'} = 0{,}0781\ s^{-1}$, valeur qui est très voisine de A'_{E_2} .

Ce qui précède montre que notre étude des probabilités de transition quadrupolaire électrique est incomplète, puisque tous les calculs ont été effectués au premier ordre de la théorie du champ central, et qu'ils font par conséquent intervenir des fonctions d'onde atomiques approchées. Malheureusement on ne peut faire aucune comparaison avec des valeurs expérimentales , ce qui ne permet pas de juger de la qualité d'un traitement au premier ordre et rend peu intéressante une étude au second ordre.

B) Durées de vie des niveaux $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$ du spectre de Ar XVII.

Les "transitions interdites" dans les spectres à un ou deux électrons présentent un grand intérêt en astrophysique ou en physique

solaire ; en effet GABRIEL et JORDAN [136] ont, par exemple, montré qu'il est possible de déduire à partir de mesures d'intensité, la valeur de la densité électronique dans la couronne solaire. Plus récemment, le développement des accélérateurs d'ions lourds et les techniques de la spectroscopie par faisceau-lame ont rendu possible l'étude en laboratoire des spectres d'atomes fortement ionisés ; citons par exemple les travaux de GOULD, MARRUS et SCHMIEDER [137] sur Ar XVII et Ti XXI , ou ceux de GOULD, MARRUS et MOHR [138] portant sur V XXII et Fe XXVI. De plus, la durée de vie des niveaux $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$ des ions à deux électrons peut être calculée de façon très précise, ce qui fournit un test du traitement théorique utilisé.

L'étude effectuée par MARRUS et SCHMIEDER [139] sur les ions Si XIII , S XV et Ar XVII a confirmé que la transition $2\,^3S_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ résulte d'un processus à un photon : il s'agit d'une transition dipolaire magnétique (M_1) rendue possible par les effets relativistes. Quant à la durée de vie du niveau $2\,^3P_2$ elle est déterminée à peu près uniquement par les probabilités des transitions $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$, - de type quadrupolaire magnétique (M_2) - et $2\,^3P_2 \rightarrow 2\,^3S_1$ - de type dipolaire électrique (E_1) - ; ces deux probabilités de transition sont du même ordre de grandeur pour $Z \approx 20$.

Récemment GOULD, MARRUS et MOHR [138] ont montré que l'interaction hyperfine modifie la valeur de la durée de vie du niveau $2\,^3P_2$; en effet le mélange entre sous-niveaux hyperfins, associés aux niveaux purs "$2\,^3P_2$" et "$2\,^1P_1$" , rend possible la transition (E_1) entre niveaux $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$. Ce phénomène a été observé pour l'isotope ^{51}V qui possède un spin nucléaire $I=7/2$.

Nous avons appliqué notre traitement relativiste des probabilités de transition à l'étude de Ar XVII , introduisant ainsi simultanément les effets relativistes et ceux du retardement ; les résultats figurent dans l'Annexe II. L'argon ne possédant pas de spin nucléaire, l'interaction hyperfine ne joue aucun rôle.

L'étude de la transition $1s2s\ ^3S_1 \rightarrow 1s^2\ ^1S_0$ fait intervenir les termes t impair dans le développement (V-5) de l'opérateur transition. Le terme $t=1$ est associé à l'intégrale

$$\int_0^\infty r\ (G_{1s_{1/2}} F_{2s_{1/2}} + G_{2s_{1/2}} F_{1s_{1/2}})\ dr \quad ,$$

intégrale qui est nulle dans la limite non relativiste. Les corrections relativistes sur le terme $t=1$ sont du même ordre de grandeur que le terme de retardement $t=3$; par conséquent ce dernier ne peut pas être négligé. Nous avons obtenu les contributions suivantes pour les termes $t=1$, $t=3$ et $t=5$;

$$t_1 = -\ 3{,}762 \times 10^{-5} \qquad t_3 = 1{,}189 \times 10^{-5} \qquad t_5 = -\ 0{,}352 \times 10^{-7}$$

ce qui montre que la valeur de la probabilité de transition $2\ ^3S_1 \rightarrow 1\ ^1S_0$ est déterminée par les effets relativistes t_1 d'une part, et ceux du retardement t_3 d'autre part. Notre méthode conduit à la durée de vie $\tau_{PCR} = 215 \times 10^{-9}$ s valeur qui est en accord avec le résultat théorique de DRAKE [140] $\tau_D = 213 \times 10^{-9}$ s . Par contre, ces résultats diffèrent de la valeur expérimentale $\tau_{exp} = (172 \pm 12) \times 10^{-9}$ s obtenue par GOULD, MARRUS et SCHMIEDER [137] ; cet écart provient sans doute de la théorie elle-même qui néglige les corrections radiatives d'ordre supérieur.

Le calcul de la durée de vie du niveau $2\,^3P_2$ s'effectue beaucoup plus facilement, puisque les transitions $E_1 : 2\,^3P_2 \rightarrow 2\,^3S_1$ et $M_2 : 2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$ peuvent être étudiées "classiquement". Nous montrons que ces deux types de transition sont également probables puisque $A_{M_2} = 3{,}12 \times 10^8\ s^{-1}$ et $A_{E_1} = 2{,}95 \times 10^8\ s^{-1}$; ceci conduit à la durée de vie $\tau_{PCR} = 1{,}65 \times 10^{-9}\ s$, valeur qui est en accord avec la valeur expérimentale $\tau_{exp} = (1{,}7 \pm 0{,}3) \times 10^{-9}\ s$ publiée par MARRUS et SCHMIEDER [141]. L'avantage de notre méthode est qu'elle introduit de façon simple et automatique les corrections relativistes.

CONCLUSION

Nous avons mis au point une méthode nouvelle de détermination des fonctions d'onde atomiques relativistes. Ce travail se place dans le cadre d'un modèle à particules indépendantes et de la théorie des perturbations ; l'introduction d'un potentiel central permet d'obtenir des solutions approchées de l'équation de Breit-Dirac. Le potentiel est représenté par une formule analytique dépendant d'un petit nombre de paramètres ; celle-ci traduit la structure en couche des électrons du coeur et les paramètres sont optimisés soit par minimisation de l'énergie totale du niveau fondamental, soit par l'étude du spectre d'énergie de l'atome considéré. Nous avons montré que, dans la mesure où les calculs ne tiennent pas compte de tous les ordres de perturbation (jusqu'à l'infini), le potentiel tient compte de façon effective de toutes les interactions non introduites explicitement dans l'hamiltonien utilisé au cours de l'optimisation.

Notre méthode associée au formalisme des opérateurs équivalents permet d'étudier de façon très simple la contribution des effets relativistes à diverses grandeurs atomiques, qu'elles concernent le niveau fondamental ou un niveau excité quelconque. La comparaison entre des calculs a priori relativistes et "classiques" et la confrontation avec les valeurs expérimentales correspondantes permettent de comparer

l'importance des effets relativistes et celle des corrélations. La plupart des exemples que nous avons présentés dans notre étude sont des cas typiques où le gain apporté par un traitement relativiste n'est pas négligeable ; pour cela diverses conditions doivent être remplies simultanément. Il faut tout d'abord que l'on puisse décrire le spectre considéré à l'aide des seules excitations de l'électron le plus externe, et qu'au préalable une étude empirique ait permis de déterminer de façon satisfaisante, le couplage intermédiaire des niveaux étudiés. Il faut de plus qu'on dispose d'un assez grand nombre de valeurs expérimentales pour pouvoir étudier la validité de notre méthode.

Nous résumons les améliorations apportées par notre méthode à la détermination de structures hyperfines et de probabilités de transition.

Dans le cas des alcalins les effets relativistes apportent une contribution voisine de 60% à la structure hyperfine des niveaux $n\,^2S_{1/2}$ et $n\,^2P_{1/2}$; les résultats obtenus sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que ceux provenant d'une étude Hartree-Fock relativiste, et ceci est certainement dû au caractère effectif du potentiel central introduit.

Dans le cas du césium nous avons montré que l'extension du noyau et que les opérateurs provenant de la non-additivité des effets relativistes et des corrélations apportent des contributions non négligeables à la structure hyperfine magnétique ; celles-ci sont supérieures à l'incertitude sur les valeurs expérimentales et pourraient être significatives si, au préalable, on était en mesure de traiter de façon précise les mélanges de configurations.

Pour le xénon nous avons mis en évidence que les effets relativistes sont plus importants que les corrélations ; la polarisation de coeur apporte une contribution à la constante a_{5p} 10 fois plus faible que celle due aux effets relativistes, et les deux phénomènes, polarisation de coeur et traitement relativiste au premier ordre, sont suffisants pour rendre compte des valeurs expérimentales des constantes de structure hyperfine magnétique de ^{129}Xe . Il en est de même pour un certain nombre de métalloïdes ; les exemples les plus frappants correspondent à l'étude des constantes de structure hyperfine magnétique des niveaux $^3P_1$ du plomb et du tellure, ces constantes étant nulles dans un traitement classique en l'absence de mélange de configurations.

Notre étude des probabilités de transition nous a amenés à considérer deux types de transitions : les transitions d'un type multipolaire de rang peu élevé, qui correspondent à une valeur non négligeable de la force d'oscillateur, peuvent être traitées indifféremment de façon "classique" ou relativiste. Par contre seul un traitement relativiste permet de rendre compte de façon satisfaisante des forces d'oscillateur faibles que ce soit pour des raisons angulaires, comme par exemple les transitions $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ des éléments du Groupe II, ou pour des raisons radiales, comme dans le cas des raies de résonance du césium. L'étude relativiste de l'opérateur transition a pour avantage qu'elle permet de tenir compte simultanément des effets relativistes et de ceux du retardement.

Notre méthode nous permet d'introduire de façon simple la contribution des effets relativistes et conduit à une amélioration non

négligeable de la qualité des résultats. KLAPISCH [152] a appliqué notre méthode à l'étude des transitions X pour des spectres ayant un petit nombre d'électrons, en particulier les ions du fer de Fe II à Fe XXV ; dans ces exemples on ne peut négliger la contribution des effets relativistes et ces derniers sont beaucoup plus importants que les corrélations, ce qui justifie l'utilisation de notre méthode.

Pour étendre le domaine d'application de cette méthode et améliorer la qualité des résultats ainsi obtenus il faudrait introduire dans notre programme le traitement explicite des interactions de configurations proches. Deux voies différentes sont possibles dans cette étude : ou bien travailler directement sur une base j-j , base qui est bien adaptée au cas des spectres ionisés, ou utiliser le formalisme des opérateurs équivalents ; ce formalisme est plus lourd mais permet de travailler sur une base L-S .

D'un point de vue théorique il serait intéressant de pouvoir étudier de façon plus complète l'importance des effets dus aux configurations lointaines ; pour cela il faudrait tenir compte de la contribution des ordres de perturbation supérieurs ou égaux à deux et de celle des états du continuum ; pour gagner en précision notre méthode perdrait ainsi beaucoup de sa simplicité.

APPENDICE A

Etude de la séquence isoélectronique du sodium

Figure 1 - Etude du potentiel

Figure 2 - Corrections relativistes sur l'énergie du niveau $3\,^2S_{1/2}$

Figure 3 - Terme de Gaunt pour le niveau $3\,^2S_{1/2}$

Figure 4 - Transition $3\,^2P_{1/2} \rightarrow 3\,^2S_{1/2}$

Figure 5 - Transition $3\,^2P_{3/2} \rightarrow 3\,^2S_{1/2}$

Tableau A - Structure fine de Fe XVI , Cu XIX et Zn XX .

Tableau A

Structure fine de Fe XVI , Cu XIX , Zn X (cm^{-1}).

	Fe XVI			Cu XIX			Zn XX		
	Exp	SC H_0+H_p	SC $H_0+H_p+H_G$	Exp	SC H_0+H_p	SC $H_0+H_p+H_G$	Exp	SC H_0+H_p	SC $H_0+H_p+H_G$
3p	20 970	21 430	20 821	36 100	37 163	36 274	42 900	43 867	42 909
3d	2 840	3 143	2 821	5 800	6 185	5 670	7 200	7 509	6 917
4p	8 060	8 375	8 132	14 300	14 656	14 292	16 300	17 350	16 954
4d	1 190	1 435	1 306	2 300	2 778	2 775	2 700	3 362	3 132
5d	580	758	693	1 700	* 1 459	* 1 360	2 000	* 1 759	* 1 646

* les niveaux correspondant n'interviennent pas dans l'optimisation du potentiel.

Etude du potentiel

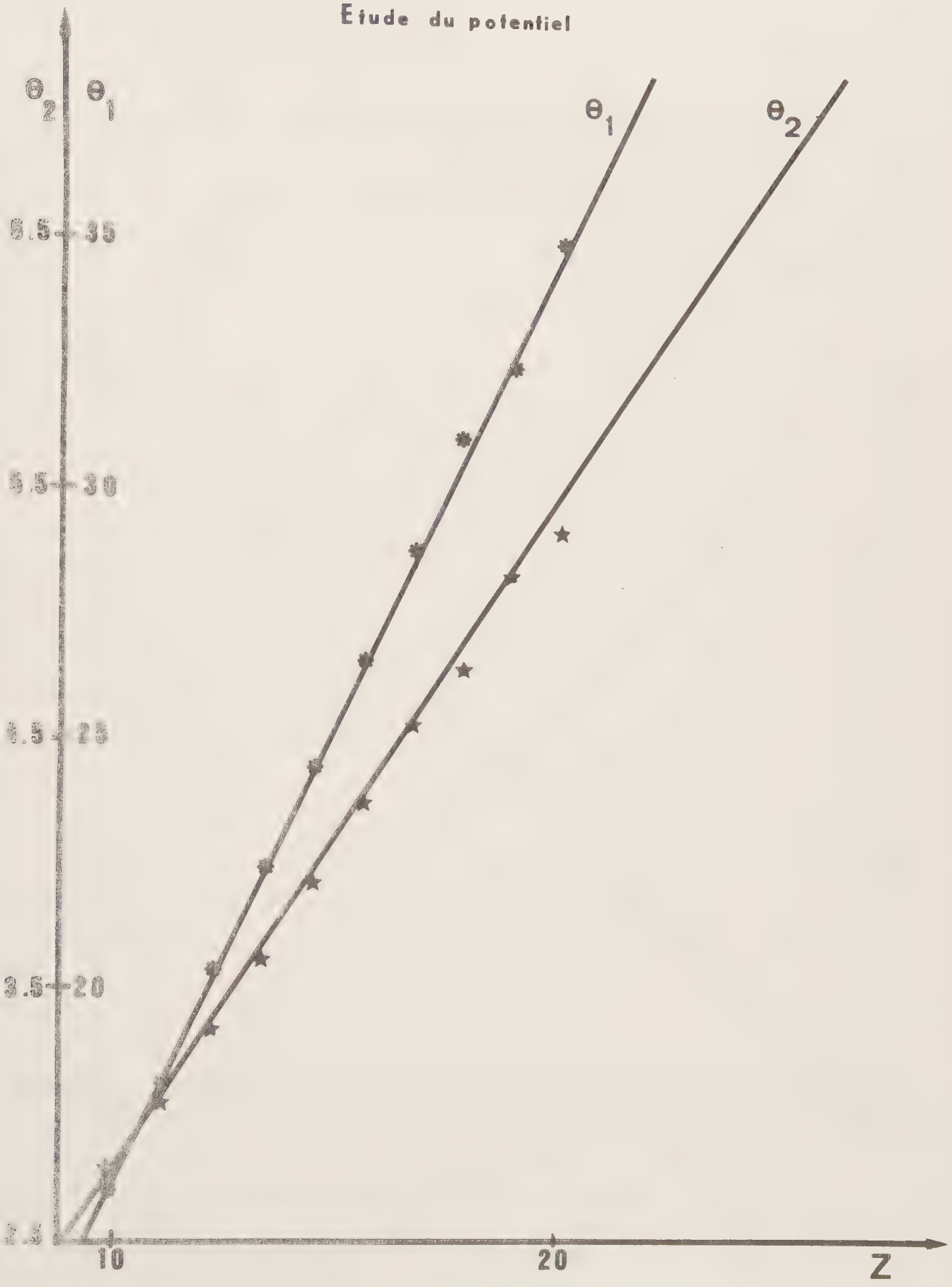


figure 1

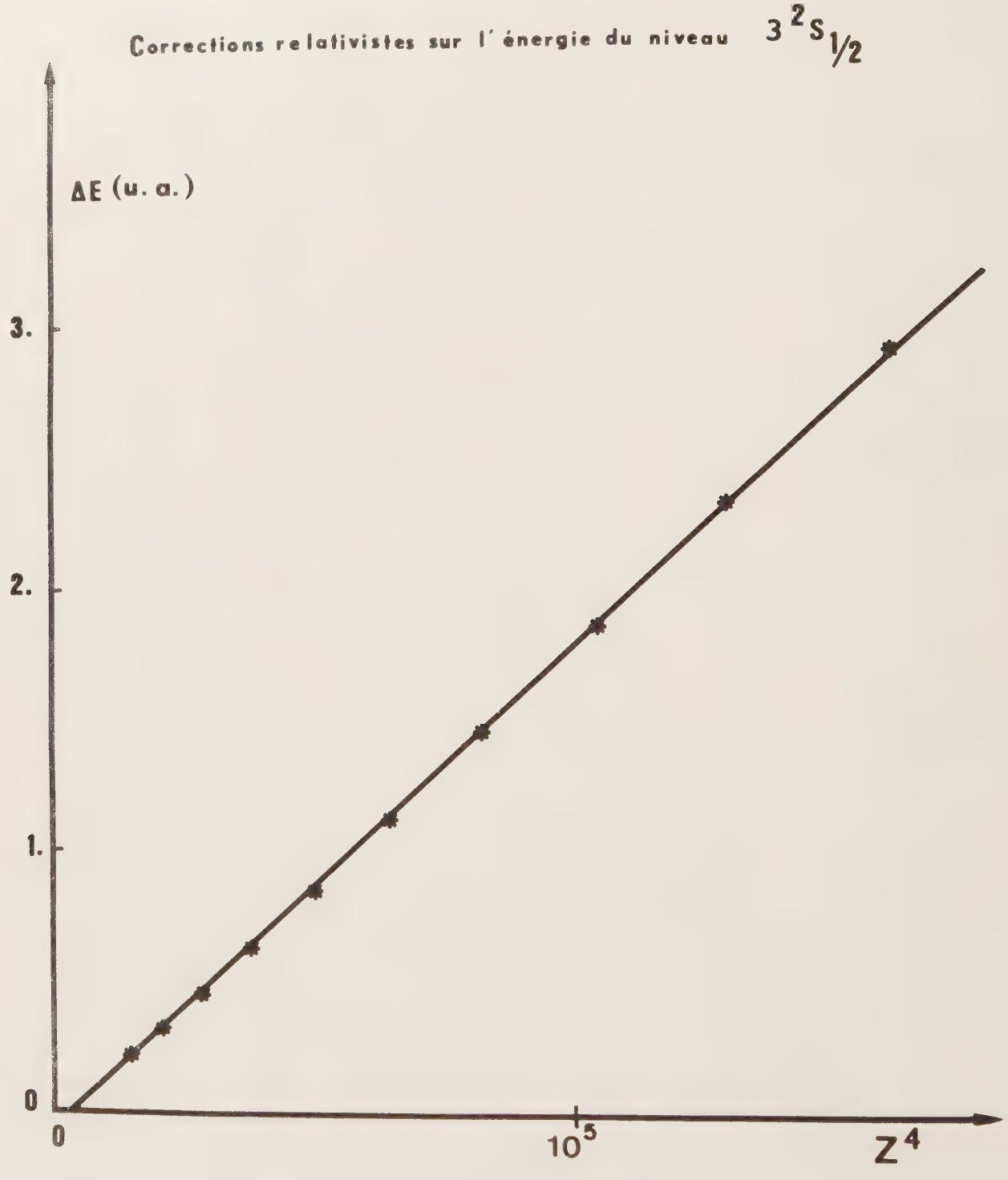

Corrections relativistes sur l'énergie du niveau $3\,^2S_{1/2}$
ΔE (u. a.)
3.
2.
1.
0
0
10^5
Z^4

figure 2

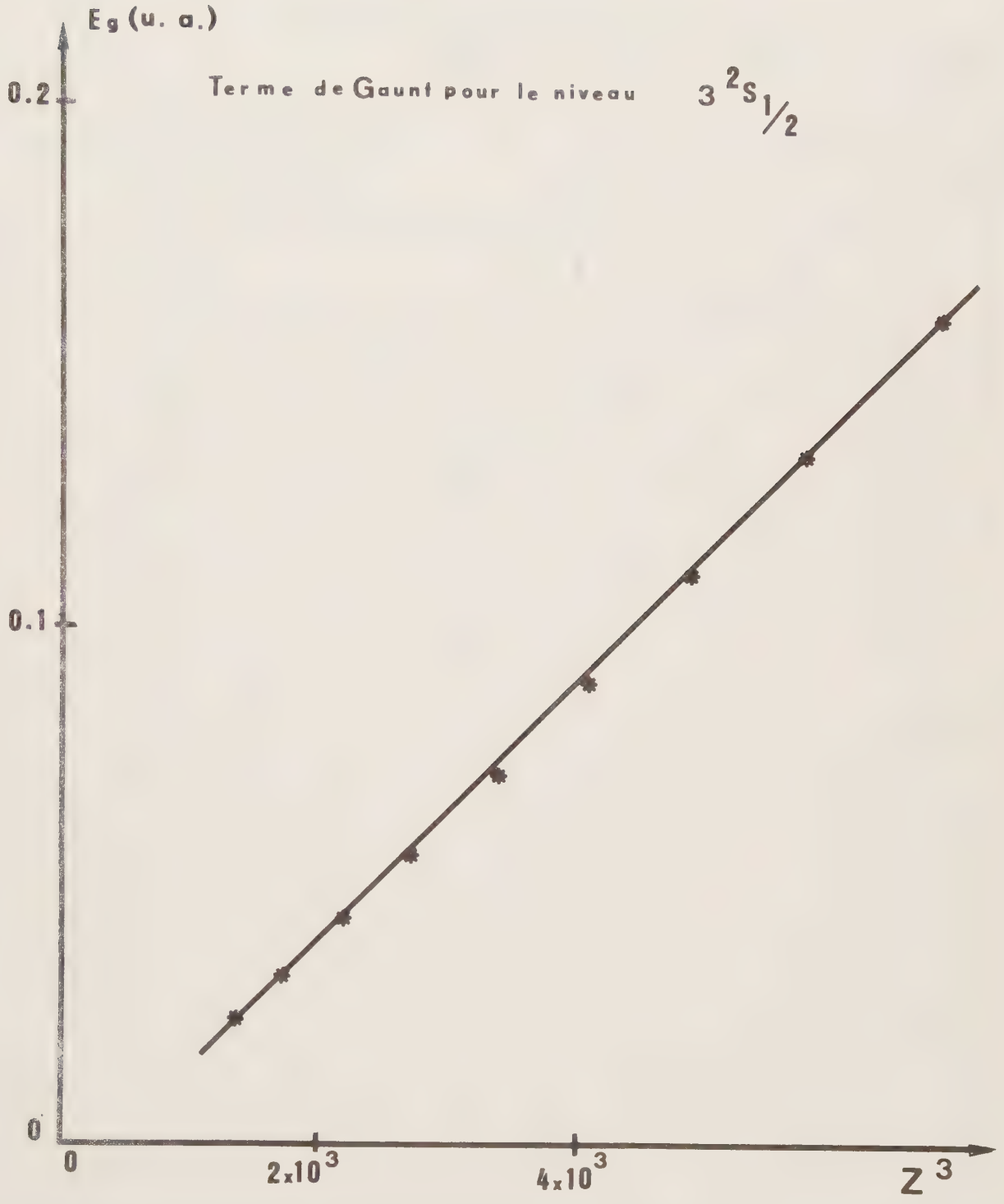

Eg (u. a.)
Terme de Gaunt pour le niveau $3\,^2S_{1/2}$
0.2
0.1
0
0
2×10^3
4×10^3
Z^3

figure 3

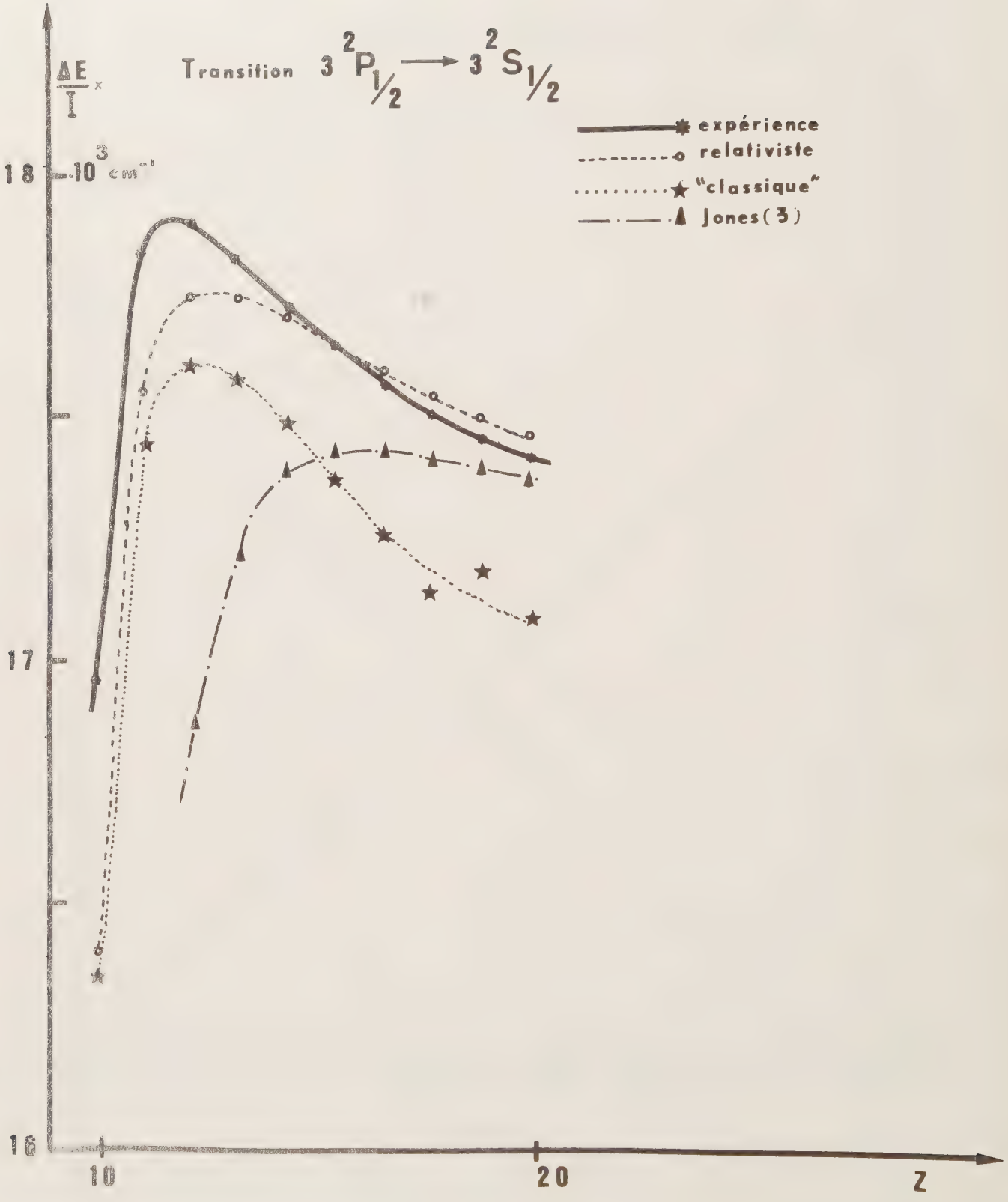

$\frac{\Delta E}{I}_x$
Transition $3\,^2P_{1/2} \longrightarrow 3\,^2S_{1/2}$
expérience
relativiste
"classique"
Jones (3)
18
$10^3\ cm^{-1}$
17
16
10
20
Z

figure 4

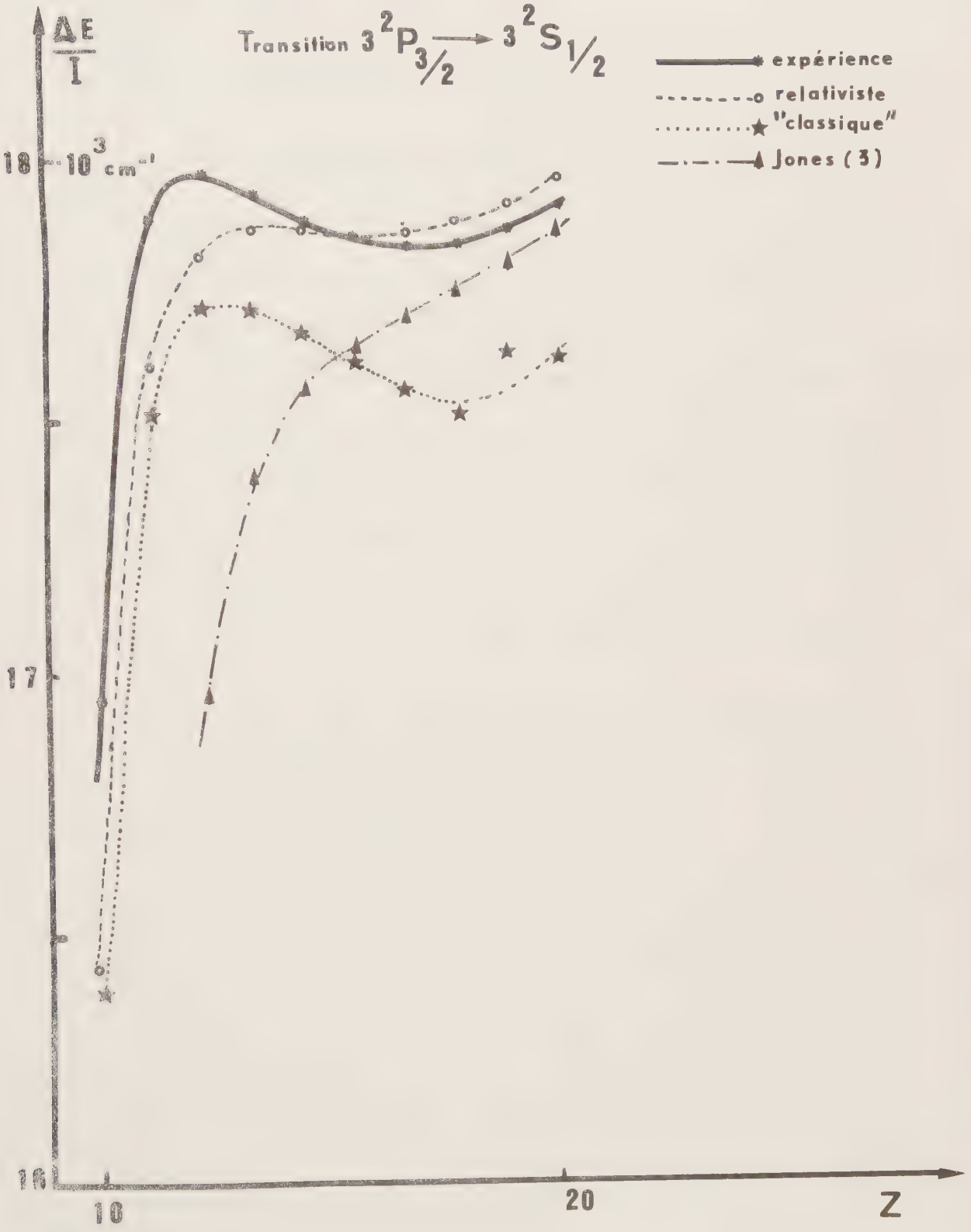

ΔE/I
Transition $3^2P_{3/2} \longrightarrow 3^2S_{1/2}$
expérience
relativiste
"classique"
Jones (3)
18
$10^3 cm^{-1}$
17
16
10
20
Z

figure 5

APPENDICE B

Influence de l'extension du noyau.

Pour tenir compte du fait que le noyau n'est pas ponctuel, il faut faire intervenir deux phénomènes. Le premier est lié à la répartition d'aimantation nucléaire et conduit, comme l'ont montré BOHR et WEISSKOPF [142], à modifier la forme de l'hamiltonien d'interaction magnétique. Le second correspond à la répartition de charge électrique à l'intérieur du noyau, ce qui introduit un potentiel électrostatique différent dans ce domaine de celui associé à un noyau ponctuel et affecte par conséquent les fonctions d'onde ; cet effet a été étudié par ROSENTHAL et BREIT [93], dans les cas particuliers d'une répartition de charge uniforme à la surface du noyau, ou d'une densité uniforme dans le volume nucléaire.

Nous avons limité notre étude à celle d'un noyau sphérique pour lequel l'aimantation magnétique est concentrée à l'origine et qui possède une densité uniforme de charge.

Pour un potentiel central correspondant à un noyau ponctuel, $U(r) = \frac{Ze}{r}$, le développement en série des fonctions radiales $G(r)$ et $F(r)$ au voisinage de l'origine est donné par :

$$\begin{cases} G_{n\ell j}(r) = a_0 \, r^{\nu} \\ F_{n\ell j}(r) = b_0 \, r^{\nu} \end{cases} \qquad \text{avec} \qquad \nu = \sqrt{\chi^2 - \alpha^2 Z^2} \qquad \frac{b_0}{a_0} = \frac{\nu + \chi}{\alpha Z} = \frac{\alpha Z}{\chi - \nu} \tag{B-1}$$

La partie radiale des fonctions d'onde, $\frac{G(r)}{r}$ et $\frac{F(r)}{r}$, est équivalente à $r^{\nu-1}$ au voisinage de l'origine et diverge donc pour les orbitales $ns_{1/2}$ et $np_{1/2}$ pour lesquelles χ vaut respectivement -1 et $+1$.

Par contre dans un traitement non relativiste $\frac{R(r)}{r}$ est équivalent à r^{ℓ} et garde une valeur finie à l'origine pour les orbitales s et s'annule pour les autres orbitales.

Dans un modèle à noyau ponctuel, le domaine où la fonction $G(r)$ diffère de la fonction $R(r)$ est très restreint et a une dimension bien inférieure à celle du noyau. La divergence de $G(r)$ n'est pas significative en elle-même et l'étude des propriétés des fonctions radiales au voisinage de l'origine, pour être correcte, doit tenir compte des effets relativistes et de la distribution de charge dans le volume nucléaire.

Si on suppose que le noyau est sphérique, de rayon $r_N = R_0 \sqrt[3]{A}$ où $R_0 = 1{,}2\ 10^{-13}$ cm $= 2{,}27\ 10^{-5}$ u. a. (B-2) (A désigne le nombre de masse de l'isotope considéré) et qu'il possède une densité uniforme de charge, le potentiel pour $r \leqslant r_N$ est de la forme :

$$U(r) = \left\{ + \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_N}\right)^2 \right\} \frac{Ze}{r_N} \qquad \text{(B-3)}$$

Les fonctions radiales relativistes près de l'origine peuvent être représentées par le développement en série

$$\begin{cases} G_{n\ell j}(r) = r^{\mu} \left(a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + \ldots\ldots\right) \\ F_{n\ell j}(r) = r^{\mu} \left(b_0 + b_1 r + b_2 r^2 + \ldots\ldots\right) \end{cases} . \qquad \text{(B-4)}$$

Les paramètres μ , a_0 , b_0 , a_1 et b_1 vérifient les relations

$$\begin{cases} a_0(\mu+\varkappa) = 0 & a_1(\mu+\varkappa+1) = b_0\left(\frac{mc^2+\varepsilon}{\hbar c} + \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{r_N}\frac{1}{\hbar c}\right) \\ \text{et} & \\ b_0(\mu-\varkappa) = 0 & b_1(\mu-\varkappa+1) = a_0\left(\frac{mc^2-\varepsilon}{\hbar c} - \frac{3}{2}\frac{Ze^2}{r_N}\frac{1}{\hbar c}\right) \end{cases} \qquad \text{(B-5)}$$

où ε désigne l'énergie de l'orbitale étudiée, y compris l'énergie de masse.

On peut alors montrer que $\mu = |\varkappa| \geqslant 1$ et que les orbitales sont telles que :

$$\text{si } \varkappa < 0 \quad \begin{cases} G(r) = r^{|\varkappa|}\,(a_0 + a_2 r^2 + \ldots\ldots) \\ F(r) = r^{|\varkappa|}\,(b_1 r + b_2 r^2 + \ldots\ldots) \end{cases}$$

$$\text{si } \varkappa > 0 \quad \begin{cases} G(r) = r^{|\varkappa|}\,(a_1 r + a_2 r^2 + \ldots\ldots) \\ F(r) = r^{|\varkappa|}\,(b_0 + b_2 r^2 + \ldots\ldots) \end{cases}$$

Dans tous les cas la probabilité de présence de l'électron à l'origine, $\left[\frac{G^2(r)+F^2(r)}{r^2}\right]_{r=0}$, a une valeur finie qui est nulle pour les orbitales telles que $|\varkappa| \neq 1$.

Pratiquement pour tenir compte de l'extension du noyau dans l'obtention des fonctions radiales, nous considérons que les 5 premières abscisses se trouvent à l'intérieur du noyau, et on utilise le développement en série (B-4) à la place de (B-1) comme valeur initiale associée à l'intégration vers l'extérieur (cf. Chapitre 2 ; V-A).

APPENDICE C

Nature non additive des effets relativistes et des corrélations.

Les fonctions radiales relativistes $|\Psi)$ sont obtenues en considérant un potentiel central à la place du potentiel réel représentant de façon correcte les interactions entre les différentes particules de l'atome (cf. Chapitre 1 ; II-A). On pourrait vouloir utiliser la théorie des perturbations pour obtenir les éléments de matrice d'un opérateur O_p évalués avec les fonctions d'onde relativistes exactes du système $|\Phi)$ en écrivant :

$$(\Phi|O_p|\Phi') = (\Psi|O_p|\Psi') + \sum_{\Psi_x} \left\{ \frac{(\Psi|O_p|\Psi_x)(\Psi_x|H_p+H_B|\Psi')}{E_\Psi - E_{\Psi_x}} \right\} + C.C \qquad (C-1)$$

$$+ \text{ ordres supérieurs}$$

En fait une telle étude pose divers problèmes : d'une part la sommation doit être étendue à tous les états qu'ils appartiennent au spectre discret ou au continuum d'énergie positive ou négative. A cause de la complexité de la forme des opérateurs et des fonctions d'onde relativistes on ne dispose pas de techniques aussi raffinées que celles reposant dans un traitement "classique" sur la théorie à N-corps [83, 84]. D'autre part, l'hamiltonien de Breit H_B (cf. Chapitre 1 ; I-B) est un hamiltonien effectif correspondant à l'échange d'un photon entre deux électrons d'énergie positive et ne peut, par conséquent, figurer que dans un calcul au premier ordre.

Dans la pratique, pour tenir compte simultanément des effets relativistes et des corrélations, on effectue le plus souvent le traitement suivant : on tient compte des effets relativistes en calculant au premier ordre l'élément de matrice relativiste $(\Psi|O_p|\Psi')$; on y ajoute les effets du second ordre obtenus en considérant les fonctions d'onde non relativistes $|\Psi\rangle$ associées au même potentiel central et l'opérateur perturbateur "classique" H'_p .

En fait une telle approximation n'est en général pas valable, et les termes correctifs d'ordre le plus bas peuvent être introduits à l'aide d'un opérateur effectif H_A ; ceci permet d'écrire l'expression (C-1) sous la forme :

$$(\Phi|O_p|\Phi') = (\Psi|O_p|\Psi') + \sum_{\Psi_x} \frac{\langle\Psi|O'_p|\Psi_x\rangle\langle\Psi_x|H'_p|\Psi'\rangle}{E_\Psi - E_{\Psi_x}} + C.C$$
$$+ \langle\Psi|H_A|\Psi\rangle + \text{ordres supérieurs} \qquad (C-2)$$

O'_p désigne l'opérateur "classique" correspondant à O_p .

FENEUILLE et ARMSTRONG [143] ont obtenu l'expression de l'opérateur H_A associé à l'opérateur relativiste d'interaction avec un potentiel vecteur externe $O_p = \sum_i e\,\vec{\alpha}_i.\vec{A}(\vec{r}_i)$; pour cela ils ont comparé les transformations de FOLDY-WOUTHUYSEN [24] portant respectivement sur l'hamiltonien de BREIT-DIRAC H_{BD} (I-11) et l'hamiltonien du champ central H_0 (I-15). L'opérateur H_A se compose de trois termes distincts :

- le premier correspond à l'étude "classique" au second ordre du terme croisé $O'_p - (H_{SO}-H_{SOC})$, où H_{SO} et H_{SOC} désignent les hamiltoniens d'interaction spin-orbite associés respectivement au potentiel

réel $\sum_i \frac{-Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ (cf. I-20) et au potentiel central $\sum_i -e\,U(r_i)$,

- le second traduit l'étude au second ordre du terme croisé $O'_p - H_{BP}$, H_{BP} étant l'hamiltonien de BREIT-PAULI (I-20 ; I-21),

- le troisième provient des états d'énergie négative apparaissant dans la sommation (C-1) ; l'expression de ce terme est assez complexe ; elle s'obtient en remplaçant $\vec{p}$ par $\frac{e}{c}\vec{A}$ dans les opérateurs interaction spin-orbite correspondant au potentiel perturbateur $\sum_i \left(e\,U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ et dans les opérateurs d'interaction spin-autre-orbite et orbite-orbite (I-21b).

L'expression de l'élément de matrice de l'opérateur H_A est finalement la suivante :

$$\langle\Psi|H_A|\Psi'\rangle = \sum_{\Psi_x} \frac{\langle\Psi|O'_p|\Psi_x\rangle\langle\Psi_x|H_{SO}-H_{SOC}|\Psi'\rangle}{E_\Psi - E_{\Psi_x}} + C.C$$

$$+ \sum_{\Psi_x} \frac{\langle\Psi|O'_p|\Psi_x\rangle\langle\Psi_x|H_{BP}|\Psi'\rangle}{E_\Psi - E_{\Psi_x}} + C.C \qquad (C\text{-}3)$$

$$+ \langle\Psi|\frac{e\hbar}{2m^2c^3} \sum_i \left\{\vec{\nabla}_i\left(e\,U(r_i) - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j\neq i}\frac{e^2}{r_{ij}}\right) \times \vec{A}_i\right\}.\vec{s}_i\ |\Psi'\rangle$$

$$+ \langle\Psi|\frac{e\hbar}{2m^2c^3} \sum_{i\neq j} \left\{\vec{\nabla}_i\left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right) \times \vec{A}_i\right\}.(2\vec{s}_j)\ |\Psi'\rangle$$

$$+ \langle\Psi|\frac{-e^3}{2m^2c^3} \sum_{i\neq j} \frac{\vec{A}_i.\vec{p}_j}{r_{ij}} + \frac{(\vec{r}_{ij}.\vec{A}_i)(\vec{r}_{ij}.\vec{p}_j)}{r_{ij}^3}\ |\Psi'\rangle$$

Si la valeur moyenne de l'opérateur H_A est négligeable devant le résultat du calcul relativiste au premier ordre, ou devant l'étude

"classique" au second ordre des mélanges de configurations on peut considérer que les effets relativistes et les corrélations sont deux phénomènes additifs ; sinon il est probable que l'opérateur H_A représente la majeure partie du terme correctif.

ABRAGAM et VAN VLECK [144] ont obtenu, dans le cas de l'effet Zeeman, l'expression de la correction de BREIT [31] - MARGUENAU [32] (I-20b), c'est-à-dire la seconde limite de Pauli de l'opérateur O_p, ainsi que les deux derniers termes de l'expression (C-3).

Une forme particulièrement intéressante du potentiel vecteur est la suivante :

$$\vec{A}(\vec{r}) = -A_0 \, (\vec{r} \times \vec{K}) \, r^{-k} \quad ;$$

elle recouvre le cas de l'effet Zeeman $A_0 = \frac{1}{2}$, $\vec{K} = \vec{\mathcal{H}}$, $k = 0$ et de la structure hyperfine magnétique $A_0 = \mu_N \beta_N \frac{1}{I}$, $\vec{K} = \vec{I}$, $k = 3$. Pour ce cas INNES et UFFORD [145] ont donné l'écriture sous forme tensorielle des trois derniers termes de (C-3)

L'étude des facteurs de Landé se présente sous une forme un peu particulière. En effet dans ce cas l'opérateur O_p a pour expression :

$$O_p = i \, e \, \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{j=1}^{N} \left(r_j \left\{ \alpha^{(1)} \, C^{(1)} \right\}_j^{(1)} . \, \mathcal{H}^{(1)} \right) \qquad (C\text{-}4)$$

la première limite de Pauli de cet opérateur est

$$O'_p = \mu_B \, (\vec{L} + 2\vec{S}) . \vec{\mathcal{H}} \quad . \qquad (C\text{-}5)$$

L'élément de matrice $\langle\Psi|O'_p|\Psi_x\rangle$ fait apparaître le symbole $\delta(\Psi,\Psi_x)$, ce qui élimine les termes du second ordre dans l'expression (C-3).

PERL et HUGHES [146] puis LEWIS [147] ont étudié de façon détaillée la correction relativiste au facteur de Landé du niveau $1s2s\ ^3S_1$ de He I . Leurs travaux utilisent les fonctions d'onde non relativistes et la seconde limite de Pauli de l'opérateur O_p . Pour LEWIS [147] il s'agit de la fonction d'onde à 715 termes donnée par PEKERIS [148] ; cette fonction d'onde beaucoup plus raffinée qu'une fonction du type champ central tient compte implicitement du mélange de configurations. La valeur ainsi obtenue est $\Delta g_L = -91,98 \times 10^{-6}$.

Nous avons essayé de calculer cette correction en utilisant les expressions (C-3) et (C-4), mais ce travail est difficile : il y a d'une part un problème de précision dans le calcul relativiste au premier ordre du champ central car, puisque

$$(\Psi \| \sum_i e\, \vec{\alpha}_i.\vec{A}_i \| \Psi) = \mu_B\, (2+\Delta g_1)\, (\Psi \| \vec{J}.\vec{\mathcal{H}} \| \Psi) \ , \qquad (C-6)$$

le calcul relativiste permet d'obtenir la valeur du facteur $(2+\Delta g_1)$ avec une incertitude relative de l'ordre de 10^{-5} et provenant du calcul des intégrales radiales relativistes. La quantité Δg_1 valant environ $0,7 \times 10^{-4}$ on ne peut obtenir ce résultat avec une précision meilleure que quelques pour cent. $\Delta g_1 = (-74,83 \pm 0,30) \times 10^{-6}$.

D'autre part, à cause de la faible valeur Δg_1 , on ne peut restreindre le calcul du mélange de configurations à un calcul au second ordre utilisant la première limite de Pauli , et notre méthode est très

mal adaptée à un calcul précis du second ordre. En considérant explicitement les excitations $1s \rightarrow ns$ et $2s \rightarrow ns$ où $n \leqslant 10$, nous avons trouvé une contribution $\Delta g_2 = 0,63 \times 10^{-6}$.

Le calcul des trois derniers termes de (C-3) ne présente pas de difficultés et conduit à : $\Delta g_3 = -4,53 \times 10^{-6}$.

Notre résultat $\Delta g = -78,73 \times 10^{-6}$ diffère de la valeur expérimentale $\Delta g_{exp} = -(82,0 \pm 1,6) \times 10^{-6}$ obtenue par des mesures de jet atomique par DRAKE et HUGHES [149]. Un calcul utilisant les fonctions Hartree-Fock relativistes qui nous ont été communiquées par DESCLAUX [150] conduit à $\Delta g_{HF} = -81,69 \times 10^{-6}$.

En conclusion, dans le cas de spectre aussi simple que l'hélium on dispose de méthodes théoriques qui présentent l'avantage, par rapport à notre méthode, de rendre compte implicitement d'une partie du mélange de configurations.

Signalons qu'il existe un exemple encore plus frappant d'une étude au second ordre où on ne peut négliger la contribution des états d'énergie négative ; il s'agit de la perturbation Zeeman $\sum_i e\, \vec{\alpha}_i . \vec{A}_i$. FENEUILLE [151] a montré que seuls ces états permettaient d'expliquer la présence dans l'hamiltonien de Pauli du terme diamagnétique

$$\sum_i \frac{e^2}{2mc^2} (\vec{A}(\vec{r}_i))^2 \quad .$$

APPENDICE D

Etude de forces d'oscillateur et de durées de vie dans les spectres de quelques métalloïdes moyennement lourds.

Tableau D I - Forces d'oscillateur pour les transitions $np(n+1)s \longrightarrow np^2$ de Sn I et Pb I .

Tableau D II - Durées de vie des niveaux $np(n+1)s$ de Sn I et Pb I.

Tableau D III - Durées de vie de In I .

Tableau D I

Forces d'oscillateur pour les transitions $np(n+1)s \rightarrow np^2$ de Sn I et Pb I

Transition $np(n+1)s \rightarrow np^2$	Sn I			Pb I		
	Théorie		Expérience	Théorie		Expérience
	PCR	1)	2)	PCR	1)	2)
$^1P_1 - {}^1S_0$	.264	.11		.400	.12	
$- {}^1D_2$	.172	.13	.30 ± .04	.197	.12	
$- {}^3P_2$	.000025	.00032		.0234	.032	.040 ± .002
$- {}^3P_1$	.0102	.013	.014 ± .001	.0140	.018	.024 ± .002
$- {}^3P_0$	.0165	.023	.072 ± .003	.00545	.0084	
$^3P_2 - {}^1D_2$	.0116	.013	.040 ± .008	.0960	.054	
$- {}^3P_2$	.127	.13	.2 ± .02	.0956	.10	.107 ± .006
$- {}^3P_1$	.0717	.083	.133 ± .012	.0836	.10	.058 ± .003
$^3P_1 - {}^1S_0$	.0354	.011		.0449	.001	
$- {}^1D_2$	.0321	.017	.043 ± .007	.0118	.0015	
$- {}^3P_2$	.0622	.055	.105 ± .008	.150	.070	.153 ± .004
$- {}^3P_1$	.0103	.034	.059 ± .005	.0535	.032	.063 ± .002
$- {}^3P_0$	.164	.17	.230 ± .005	.222	.22	.212 ± .003
$^3P_0 - {}^3P_1$	.066	.059	.104 ± .007	.101	.058	.116 ± .003

1) GRUZDEV P. F. (1968) Opt. Spect. 25 1

2) PENKIN N. P. et SLAVENAS I. (1963) Opt. Spect. 15 83

Tableau D II

Durées de vie (10^{-9}s) des niveaux np(n+1)s de Sn I et Pb I .

Niveaux	Sn I			Pb I		
	Théorie		Expérience	Théorie		Expérience
	PCR	1)	3)	PCR	1)	4)
$^1P_1$	4.48	6.0	4.11 ± 0.22	3.76		
$^3P_2$	6.61	6.2	4.25 ± 0.23	5.28	5.7	5.85 ± 0.27
$^3P_1$	5.97	6.9	4.75 ± 0.18	5.20	8.0	5.6
$^3P_0$	7.04			6.67		

3) HOLMGREN L. et SVANBERG S. (1972) Phys. Scripta 5 135

4) GARPMAN S., LIDÖ S., RYDBERG S. et SVANBERG S. (1971)
Z. Phys. 241 217.

Tableau D III

Durées de vie (10^{-9}s) de In I

Niveaux	Théorie PCR	Expérience 5)
$6\ ^2S_{1/2}$	10.14	7.5 ± 0.7
$6\ ^2P_{1/2}$	70.34	
$6\ ^2P_{3/2}$	64.04	
$5\ ^2D_{3/2}$	6.50	6.3 ± 0.5
$5\ ^2D_{5/2}$	6.85	7.6 ± 0.5
$6\ ^2D_{3/2}$	15.58	21. ± 3.
$6\ ^2D_{5/2}$	16.64	22. ± 3.

5) ANDERSEN T. et SÖRENSEN G. (1972) Phys. Rev. A. 5 2447.

APPENDICE E

Etude dans la 2ème limite de Pauli des transitions dipolaires électriques $n\,^2P \rightarrow 6\,^2S$ de Cs I .

L'expression du potentiel vecteur associé à une onde dipolaire électrique est donnée par AKHIEZER et BERESTETSKII [25]

$$\vec{A} = \sqrt{\frac{2\omega}{3c}}\,\vec{e}_z \qquad (E-1)$$

où $\vec{e}_z$ est le vecteur unitaire de la direction Oz .

Le champ magnétique correspondant est donné au second ordre en $1/c$ par :

$$\vec{\mathcal{H}} = \frac{+\omega^2}{2c^2}\,\vec{r} \times \vec{A} \qquad . \qquad (E-2)$$

Pour un atome à un électron, l'onde dipolaire électrique introduit dans l'hamiltonien le terme perturbateur $h^{int} = e\,\vec{\alpha}.\vec{A}$; dans la première limite de Pauli cette interaction se réduit à $h^{int}_{P_1} = \frac{e}{mc}\,\vec{p}.\vec{A}$.

Les méthodes présentées au Chapitre.1 (II-A-3°)) permettent d'obtenir l'expression de la seconde limite de Pauli. Si on considère comme hamiltonien d'ordre zéro l'hamiltonien central $h^0 = \frac{p^2}{2m} - e\,U(r)$, et si on désigne par ε les valeurs propres correspondantes, la seconde limite de Pauli revient à remplacer, dans l'étude de la transition entre deux niveaux d'énergie ε et ε' , $\vec{p}$ par $\vec{p}+\Delta\vec{p}$ où

$$\Delta\vec{p} = \frac{-1}{2mc}\,\frac{p^2}{2m}\,\vec{p} + \frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{2mc^2}\,\frac{m}{\hbar}\,\vec{s} \times \vec{r} \qquad . \qquad (E-3)$$

L'étude du commutateur $\left[h^0,[h^0,\vec{r}]\right] = \frac{\hbar^2}{m}\vec{\nabla}(-e\,U)$ permet de remplacer le second terme par $\frac{\hbar}{2mc^2}\vec{s}\times\vec{\nabla}(-e\,U)$, ce qui permet de retrouver le résultat de DRAKE [106] . Ce terme correspond à l'interaction avec le champ magnétique associé à l'onde dipolaire électrique : $\frac{e\hbar}{2mc}2\vec{s}.\vec{\mathcal{H}}$; il est en général négligeable dans le domaine optique où $h\nu/mc^2 \approx 10^{-5}$, sauf, bien entendu, dans le cas des transitions dipolaires électriques correspondant à $\Delta S \neq 0$.

Pour évaluer l'élément de matrice réduit de $\vec{p}+\Delta\vec{p}$, pour des transitions entre niveaux ^2P_j et $^2S_{1/2}$ nous avons utilisé les relations suivantes données en unités atomiques :

$$\langle {}^2P \| \vec{p} \| {}^2S\rangle = i\,(\varepsilon_p-\varepsilon_s)\,\langle {}^2P \| \vec{r} \| {}^2S\rangle$$

$$\langle {}^2P \| p^2\,\vec{p} \| {}^2S\rangle = -2i\left[\varepsilon_p(\varepsilon_s-\varepsilon_p)\int_0^\infty r\,R_s\,R_p\,dr - \int_0^\infty R_p\,R_s\,\frac{U}{r}\,dr + \int_0^\infty U\,R_p\,\frac{dR_s}{dr}\,dr\right] \quad . \tag{E-4}$$

Pour avoir une idée de la précision de nos calculs nous pouvons étudier les relations suivantes, provenant de l'étude des commutateurs $[h^0,\vec{r}]$ et $[h^0,\vec{\nabla}]$

$$\int_0^\infty \left(R_p\,\frac{dR_s}{dr} - \frac{R_p\,R_s}{r}\right)dr = (\varepsilon_s-\varepsilon_p)\int_0^\infty r\,R_p\,R_s\,dr$$

$$\int_0^\infty R_p\,R_s\,\frac{dU}{dr}\,dr = -\,(\varepsilon_s-\varepsilon_p)^2\int_0^\infty r\,R_p\,R_s\,dr \quad . \tag{E-5}$$

Dans le cas des transitions $15\,{}^2P \rightarrow 6\,{}^2S$ du césium ces relations sont vérifiées à mieux de 8% près.

Une autre façon d'étudier la contribution des effets relativistes aux forces d'oscillateur de la série principale du césium, consiste à étudier directement l'opérateur transition dipolaire électrique non retardé $\vec{t}_0 = \{\alpha\, C^{(0)}\}^{(1)} \equiv \vec{\alpha}$ (cf. Chapitre 5 ; I-A-2°)). Les éléments de matrice réduits de cet opérateur sont tels que :

$$(^2P_{1/2} \| \vec{\alpha} \| {}^2S_{1/2}) = i\sqrt{\frac{2}{3}} \times 2I_- = i\sqrt{\frac{2}{3}} \times \int_0^\infty (G_{P_{1/2}} F_s + 3G_s F_{P_{1/2}})\, dr$$

$$(^2P_{3/2} \| \vec{\alpha} \| {}^2S_{1/2}) = \frac{-4i}{\sqrt{3}} \times (-I_+) = \frac{-4i}{\sqrt{3}} \int_0^\infty G_{P_{3/2}} F_s\, dr \qquad \text{(E-6)}$$

où dans la limite non relativiste (1ème limite de Pauli)

$$I_\pm \to I = -\frac{1}{2c} \int_0^\infty \left(R_p \frac{dR_s}{dr} - \frac{R_p R_s}{r}\right) dr = -\frac{1}{2c} (\varepsilon_s - \varepsilon_p) \int_0^\infty r\, R_p R_s\, dr \quad .$$

Références

1 SOMMERFELD A. (1916) Ann. Phy. Lpz. 51, 1

2 BETHE H. A. et SALPETER E. E. (1957) "Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms" Springer-Verlag Berlin

3 JONES M. (1970) J. Phys. B 3, 1571

4 HARTMANN H. et CLEMENTI E. (1964) Phys. Rev. 133A, 1295

5 PEKERIS C. L. (1958) Phys. Rev. 112, 1649

6 REITZ J. R. (1950) Phys. Rev. 77, 10

7 GRANT I. P. (1970) Adv. Phys. 19, 747

8 DOYLE H. T. (1964) Adv. Atom. Molec. Phys. 5, 337

9 CASIMIR H. B. G. (1936) "On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons", W. H. Freeman, San Francisco, réédition 1963

10 CRUBELLIER A. et FENEUILLE S. (1971) J. Physique 32, 405

11 ROSÉN A. et LINDGREN J. (1973) Physica Scripta 8, 45

12 LAYSER D. et BAHCALL J. N. (1962) Ann. Phys. (New York) 17, 177

13 JUDD B. R. (1963) "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy" Mc Graw Hill

14 KLAPISCH M. (1971) Comput. Phys. Comm. 2, 239

15 KLAPISCH M. (1969) Thèse, Orsay

16 CONDON E. U. et SHORTLEY G. H. (1935) "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge, Univ. Press

17 RACAH G. (1950) Physica 16, 651

18 LIBERMAN S. (1969) Journal de Physique 30, 53

19 LIBERMAN S. (1971) Journal de Physique 32, 867

20 LIBERMAN S. (1971) Thèse, Orsay

21 LINDGREN I. et ROSÉN A. (1974) Case Studies in Atomic Physics 4, 93

22 DIRAC P. A. M. (1928) Proc. Roy. Soc. (London) A117, 610 et A118, 351

23 BREIT G. (1929) Phys. Rev. 34, 553

24 MESSIAH A. (1959) "Mécanique Quantique" Dunod, Paris

25 AKHIEZER A. I. et BERESTETSKII V. B. (1965) "Quantum Electrodynamics"
Wiley - Interscience, New York

26 HEITLER W. (1944) "The Quantum Theory of Radiation"
Oxford University Press. 2nd Ed.

27 GAUNT J. A. (1929) Proc. Roy. Soc. (London) A122, 513

28 ARMSTRONG L. Jr. (1971) "Theory of the Hyperfine Structure of Free
Atoms", Wiley - Interscience, New York

29 MANN J. B. et JOHNSON W. R. (1971) Phys. Rev. A4, 41

30 DARWIN C. G. (1928) Proc. Roy. Soc. (London) A118, 654

31 BREIT G. (1928) Nature 122, 649

32 MARGUENAU H. (1940) Phys. Rev. 57, 383

33 SANDARS P. G. H. et BECK J. (1965) Proc. Roy. Soc. (London) A289, 97

34 ARMSTRONG L. Jr. et FENEUILLE S.
Advances in Atomic and Molecular Physics.

35 FENEUILLE S. (1967) J. Physique (Paris) 28, 61

36 ARMSTRONG L. Jr. (1966) J. Math. Phys. 7, 1891

37 ARMSTRONG L. Jr. (1968) J. Math. Phys. 9, 1083

38 ARMSTRONG L. Jr. (1968) Phys. Rev. 173, 58

39 BLUME M. et WATSON R. E. (1962) Proc. Roy. Soc. (London) A270, 127

40 BLUME M. et WATSON R. E. (1963) Proc. Roy. Soc. (London) A271, 565

41 KATO T. (1967) "Perturbation Theory of Linear Operators"
Springer (Berlin)

42 HARTREE D. H. (1957) "The Calculation of Atomic Structure"
Wiley (New York)

43 MAYERS D. F. (1957) Proc. Roy. Soc. (London) A241, 93

44 MANN J. B. (1969) J. Chem. Phys. 51, 841

45 MANN J. B. et WABER J. T. (1970) J. Chem. Phys. 53, 2397

46 COULTHARD M. A. (1967) Proc. Phys. Soc. (London) 91, 44

47 KIM Y. K. (1967) Phys. Rev. 154, 17

48 DESCLAUX J. P., MAYERS D. F. et O'BRIEN F. (1971) J. Phys. B4, 631

49 SLATER J. C. (1951) Phys. Rev. 81, 385

50 LIBERMAN D. A., WABER J. T. et CROMER D. T. (1971)
Comp. Phys. Com. 2, 107

51 LATTER R. (1955) Phys. Rev. 99, 510

52 KOHN W. et SHAM L. J. (1965) Phys. Rev. A140, 1133

53 ROSÉN A. et LINDGREN I. (1968) Phys. Rev. A176, 114

54 GOMBÁS P. (1956) Handb. Phys. 36, 109, Springer-Verlag (Berlin)

55 EISSNER W. et NUSSBAUMER H. (1969) J. Phys. B2, 1028

56 DAREWYCH J. W., GREEN A. E. S. et SELLIN D. L. (1971)
Phys. Rev. A3, 502

57 SIEGBAHN et al. (1967) "ESCA Atomic, Molecular and Solid State
Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy"
Almquist - Wiksells Bokh A. B. Uppsala

58 AYMAR M. (1973) Nucl. Inst. Meth. 110, 211

59 NELDER J. A. et MEAD R. (1965) Comput. J. 7, 308

60 FROESE C. (1963) Canad. Journal Phys. 41, 1895

61 DESCLAUX J. P. (1971) Thèse, Paris

62 HILDEBRAND F. B. (1965) "Introduction to Numerical Analysis"
Mc Graw-Hill (New York)

63 GRANT I. P. (1961) Proc. Roy. Soc. (London) A262, 555

64 GRANT I. P. (1965) Proc. Phys. Soc. (London) 86, 523

65 CARLIER A. et BORDARIER Y. Programme AGENAC - Calcul des formules suivant l'algèbre de Racah, Brochure disponible au Laboratoire Aimé Cotton

66 MOORE C. E. (1952) "Atomic Energy Levels" Nat. Bur. Stand. Washington D. C.

67 FELDMAN U., COHEN L. et SWARTZ M. (1967) J. Opt. Soc. Am. 57, 535

68 WIESE W. L., SMITH M. W. et MILES B. M. (1962) "Atomic Transition Probabilities" Nat. Bur. Stand. Washington D. C.

69 STEWART J. C. et ROTENBERG M. (1965) Phys. Rev. A140, 1508

70 CROSSLEY R. J. S. et DALGARNO A. (1965)
Proc. Roy. Soc. (London) A286, 510

71 DOUGLAS A. S. et GARSTANG R. H. (1962)
Proc. Cambridge Phil. Soc. 58, 377

72 KUNZE H. J. et DATLA R. U. (1971) Astrop. Journal 169, 425

73 SCHWARTZ C. (1955) Phys. Rev. 97, 380

74 SCHWARTZ C. (1957) Phys. Rev. 105, 173

75 JACCARINO V., KING J. G., SATTEN R. A. et STROKE H. H. (1954)
Phys. Rev. 94, 1798

76 JUDD B. R. (1967) "Second Quantization and Atomic Spectroscopy"
Johns Hopkins Press - Baltimore

77 JUDD B. R. (1963) Proc. Phys. Soc. 82, 874

78 JUDD B. R. (1967) "La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules" eds. R. Lefebvre et C. Moser, Paris, Editions du C. N. R. S.

79 BAUCHE-ARNOULT Cl. (1971) Proc. Roy. Soc. (London) A322, 361

80 BAUCHE-ARNOULT Cl. (1973) Journal de Physique 34, 301

81 BAUCHE-ARNOULT Cl. (1972) Thèse, Orsay

82 HARVEY J. S. M. (1965) Proc. Roy. Soc. (London) A285, 581

83 NESBET R. K. (1969) "Advances in Chemical Physics" ed. R. Lefebvre and C. Moser - Interscience (New York)

84 KELLY H. P. (1968) Phys. Rev. 173, 142

85 ABRAGAM A., HOROWITZ J. et PRYCE M. H. L. (1955) Proc. Roy. Soc. (London) A230, 169

86 STERNHEIMER R. M. (1967) Phys. Rev. 164, 10

87 RACAH G. (1931) Nuevo Cimento 8, 178

88 KOPFERMAN H. (1958) "Nuclear Moments" Academic Press Inc. New York

89 ROSÉN A. et LINDGREN I. (1972) Physica Scripta 6, 109

90 TTERLIKKIS L., MAHANTI S. D. et DAS T. P. (1968) Phys. Rev. 176, 10

91 GUPTA R., CHANG S., TAÏ C. et HAPPER W. (1972) Phys. Rev. Lett. 29, 695

92 LIAO K. H., LAM L. K., GUPTA R. et HAPPER W. (1974) Phys. Rev. Lett. 32, 1340

93 ROSENTHAL J. E. et BREIT G. (1932) Phys. Rev. 41, 459

94 ROSENBERG H. J. et STROKE H. H. (1972) Phys. Rev. A5, 1992

95 JACKSON D. A. et COULOMBE M. C. (1973) Proc. Roy. Soc. (London) A335, 127 ; COULOMBE M. C., soumis au Journal de Physique

96 BAUCHE J., Communication personnelle

97 TREES R. E. (1951) Phys. Rev. 83, 1089

EISELE G. et WINKLER R. (1970) Second International Conference on Atomic Spectroscopy, Hanovre.

MORILLON C. et VERGÈS J., soumis à Physica Scripta

ROSÉN A. (1972) Physica Scripta 6, 37

LURIO A. et LANDMAN D. A. (1970) Jour. Op. Soc. Am. 60, 759

LANDMAN D. A. et LURIO A. (1970) Phys. Rev. A1, 1330

NESBET R. K. (1967) "La Structure Hyperfine des Atomes et des Molécules", Paris, Editions du C. N. R. S.

HARVEY J. S. M., EVANS L. et LEW H. (1972) Can. J. Phys. 50, 1719

DRAKE G. W. F. (1971) Phys. Rev. A3, 908

DRAKE G. W. F. (1972) Phys. Rev. A5, 1979

FENEUILLE S. (1971) Physica 53, 143

BRINK D. M. et SATCHLER G. R. (1962) "Angular Momentum" Oxford University Press, London. Second Edition : 1968

EDMONDS A. R. (1957) "Angular Momentum in Quantum Mechanics" Princeton University Press, New Jersey. Second Edition : 1960

GRANT I. P. (1974) J. Phys. B7, 1458

HEAVENS O. S. (1961) Jour. Opt. Soc. Am. 51, 1058

WARNER B. (1968) Mont. Not. R. Ast. Soc. 139, 115

BATES D. R. et DAMGAARD A. (1949) Phil. Trans. 242, 101

AYMAR M. (1972) Physica 57, 178

AYMAR M. (1973) Thèse, Orsay

WIESE W. et MORTIER P. (1973) Physica 65, 198

GRUZDEV P. F. (1968) Opt. Spect. 25, 1

BURGESS A. et SEATON M. J. (1960) Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 120, 121

119 HOLMGREN L. et SVANBERG S. (1972) Physica Scripta 5, 135

120 PENKIN N. P. et SLAVENAS I. (1963) Opt. Spect. 15, 83

121 GARPMAN S., LIDÖ S., RYDBERG S. et SVANBERG S. (1971)
Z. Phys. 241, 217

122 ANDERSEN T. et SÖRENSEN G. (1972) Phys. Rev. A5, 2447

123 GARPMAN S., LIDÖ S., RYDBERG S. et SVANBERG S. (1971)
Z. Phys. 247, 238

124 GRUZDEV P. F. (1969) Opt. Spect. 27, 479

125 KVATER G. et MEISTER T. (1952) Leningrad Univ. Vestnik 9, 137

126 FERMI E. (1930) Z. Phys. 59, 680

127 SEATON M. J. (1951) Proc. Roy. Soc. (London) A208, 418

128 FANO U. (1969) Phys. Rev. 178, 131

129 WEISHEIT J. C. (1972) Phys. Rev. A5, 1621

130 NORCROSS D. W. (1973) Phys. Rev. A7, 606

131 KIM Y. K. et BAGUS P. S. (1972) J. Phys. B5, L193

132 HULTS M. E. (1966) Jour. Opt. Soc. Am. 56, 1298

133 SAYER B., WANG R., JEANNET J. C. et SASSI M. (1971) J. Phys. B4, L23

134 GARSTANG R. H. (1964) Jour. Research N. B. S. 68A, 61

135 DERWENT R. G. et THRUSH B. A. (1971) Chem. Phys. Lett. 9, 591

136 GABRIEL A. H. et JORDAN C. (1969)
Monthly Not. Roy. Astron. Soc. 145, 241

137 GOULD H., MARRUS R. et SCHMIEDER R. W. (1973) Phys. Rev. Lett. 31,504

138 GOULD H., MARRUS R. et MOHR P. J. (1974) Phys. Rev. Lett. 33, 676

139 MARRUS R. et SCHMIEDER R. W. (1970) Phys. Lett. 32A, 431

140 DRAKE G. W. F. (1971) Phys. Rev. A3, 908

141 MARRUS R. et SCHMIEDER R. W. (1970) Phys. Rev. Lett. 25, 1689

142 BOHR A. et WEISSKOPF V. F. (1950) Phys. Rev. 77, 94

143 FENEUILLE S. et ARMSTRONG L. Jr. (1973) Phys. Rev. A8, 1173

144 ABRAGAM A. et VAN VLECK J. H. (1953) Phys. Rev. 92, 1448

145 INNES F. R. et UFFORD C. W. (1958) Phys. Rev. 111, 194

146 PERL W. et HUGHES V. (1953) Phys. Rev. 91, 842

147 LEWIS M. L. (1972) Thèse, Yale

148 PEKERIS C. L. (1959) Phys. Rev. 115, 1221

149 DRAKE G. W., HUGHES V., LURIO A. et WHITE J. A. (1958)
Phys. Rev. 112, 1627

150 DESCLAUX J. P., Communication personnelle

151 FENEUILLE S. (1973) Journal de Phys. 37, 1

152 KLAPISCH M., Communication personnelle

Parvenue au terme de cet exposé, je prie Monsieur le Professeur P. JACQUINOT d'accepter l'expression de mes remerciements pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé au Laboratoire Aimé Cotton.

Que Monsieur le Professeur A. OMONT, mon parrain de Recherches au C. N. R. S., trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail.

Touchée de l'obligeance avec laquelle Monsieur V. GILLET a accepté de faire partie de ce jury, je le remercie vivement.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Serge FENEUILLE qui m'a proposé de thème de recherches. J'ai bénéficié tout au long de ces années de l'impulsion de ses encouragements et de ses suggestions critiques. C'est lui qui m'a initiée à la théorie relativiste de la structure atomique et m'a montré les aspects variés et parfois surprenants de cette étude. Je suis heureuse de pouvoir le remercier de m'avoir guidée avec enthousiasme et compétence, et de m'avoir permis de mener à bien ce travail.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Marcel KLAPISCH qui, dès l'année 1969, m'a initiée à la méthode du potentiel central non relativiste, qui se trouve à l'origine de cette étude. Il m'a fait bénéficier de son expérience et de ses résultats ; de Jérusalem, il s'est sans cesse intéressé à l'évolution de ce travail et en a étendu le domaine d'application aux spectres de rayons X d'atomes fortement ionisés.

Je remercie vivement Jean-Paul DESCLAUX de son aimable collaboration ; c'est lui qui a conçu et m'a transmis le programme d'intégration des fonctions radiales relativistes ; il m'a également communiqué les résultats de calculs Hartree-Fock relativistes.

Je tiens à associer à la présentation de ce travail tous les membres de l'équipe des théoriciens, et spécialement Mireille AYMAR, Claire et Jacques BAUCHE, Anne CRUBELLIER et Jean-Jacques LABARTHE qui m'ont apporté avec beaucoup de patience une aide bien souvent indispensable. J'ai toujours trouvé en eux des interlocuteurs disponibles et compétents et je suis heureuse de leur dire combien leur collaboration a été enrichissante. Je remercie particulièrement Anne CRUBELLIER et Jean-Jacques LABARTHE qui ont pris la peine de lire mon manuscrit d'un oeil critique, ce qui a permis d'éclaircir un certain nombre de points.

J'ai profité de l'aide efficace et de l'assistance très généreuse d'Annik BACHELIER et de Marie-Gabrielle SCHWEIGHOFER qui m'ont aidée à effectuer des calculs intermédiaires souvent ingrats. Je remercie également Marie-Gabrielle SCHWEIGHOFER d'avoir relu ce texte avec beaucoup de soin.

Sylvain LIBERMAN m'a permis de me familiariser avec le traitement empirique de la structure hyperfine et j'ai bénéficié des résultats de son travail concernant le xénon ; qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Claude MORILLON et René-Jean CHAMPEAU m'ont procuré des occasions de collaborer avec des expérimentateurs et de trouver des exemples intéressants d'application de ma méthode ; je leur en suis profondément reconnaissante.

Je remercie également les responsables et techniciens du centre de calcul UNIVAC de la Faculté des Sciences d'Orsay qui m'ont permis de réaliser ces calculs dans les meilleures conditions. J'attache beaucoup de prix à l'assistance précieuse et efficace que m'a prodiguée Paul LUC qui m'a été d'une grande aide dans la réalisation pratique de ce travail.

Enfin j'adresse mes plus vifs remerciements à Madame G. FONTAINE qui, avec beaucoup de compétence et de célérité, s'est chargée de la lourde tâche qu'est la dactylographie de ce texte.

ANNEXE I

Physica **62** (1972) 393–408 © *North-Holland Publishing Co.*

FONCTIONS D'ONDE ATOMIQUES RELATIVISTES DANS L'APPROXIMATION DU CHAMP CENTRAL

APPLICATION AU CS I

E. KOENIG

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Orsay, France

Reçu le 14 février 1972

Synopsis

It is shown how a parametric potential approach allows us to obtain relativistic wave functions for many-electron atoms. The present possibilities of the corresponding computer programme are given in detail. Furthermore, we describe some results, hyperfine-structure constants, transition probabilities, lifetimes, that we have obtained for Cs I with this method. All these theoretical results, when nearly degenerate configuration-interaction effects are introduced, are in good agreement with experimental data. In oscillator-strength calculations, retardation effects are taken into account when necessary.

1. *Introduction.* Dans cet article nous présentons une méthode nouvelle permettant de déterminer des fonctions d'onde atomiques relativistes. Jusqu'à présent, mis à part quelques travaux basés sur le modèle de Thomas–Fermi–Dirac[1]), la plupart des calculs relativistes reposent sur la méthode de Hartree–Fock. Or, celle-ci est mal adaptée au calcul d'un spectre entier et à celui de probabilités de transition, car elle recherche le minimum de l'énergie totale de chaque niveau pris séparément. Nous avons donc étendu au cas relativiste la méthode du potentiel paramétrique de Klapisch[2]); celle-ci conduit à déterminer un potentiel central, les fonctions d'onde d'ordre zéro étant les fonctions propres de l'équation de Schrödinger associée à ce potentiel; nous pouvons alors, en principe du moins, calculer n'importe quelle grandeur concernant l'atome, à l'ordre de précision voulu grâce à la théorie des perturbations. Nous montrons dans le cas particulier de Cs I quelques exemples d'application de cette méthode: calcul d'un spectre, de constantes de structure hyperfine et de probabilités de transition.

En effet le cas du césium est intéressant: cet atome moyennement lourd ($Z = 55$) possède un spectre particulièrement simple (un seul électron optique) ce qui rend possible une étude des niveaux excités aussi bien que du niveau fondamental, et permet d'éprouver le traitement utilisé. De plus, de nouvelles études expérimentales reposant sur les techniques du croisement de niveaux ou de double résonance

ont permis de mesurer de façon précise des durées de vie et des constantes de structure hyperfine du spectre de Cs I. Enfin une bonne connaissance des forces d'oscillateur de Cs I permettrait de déterminer de façon plus précise la température et la densité d'un plasma de césium, à partir de l'analyse de la lumière qu'il émet[18]).

2. *Méthode du potentiel central relativiste.* Dans cette partie nous donnerons brièvement les bases de la méthode, ainsi que les performances actuelles de notre programme.

2.1. Hamiltonien de Breit–Dirac. 2.1.1. Modèle à particules indépendantes. Si on suppose le noyau ponctuel de masse infinie l'équation de Dirac pour un électron placé dans le potentiel central $U(r)$ s'écrit en unités atomiques[3]):

$$h_{\mathrm{D}} = -ic\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} + \beta c^2 + U(r),$$

où $(\boldsymbol{\alpha}, \beta)$ est le vecteur de Dirac à 4 composantes. Les fonctions propres de h_{D} sont:

$$|nljm) = \begin{bmatrix} \dfrac{1}{r} P_{nlj} |ljm\rangle \\ \dfrac{\mathrm{i}}{r} Q_{nlj} |\bar{l}jm\rangle \end{bmatrix},$$

où $\bar{l} = 2j - l$ et $|ljm\rangle$ est un spineur à deux composantes. Les fonctions radiales P et Q sont normalisées

$$\int_0^\infty (P_{nlj} P_{n'lj} + Q_{nlj} Q_{n'lj}) \, \mathrm{d}r = \delta(n, n'),$$

et vérifient le système d'équations différentielles couplées du premier ordre

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} + \frac{\varkappa}{r}\right) P_{nlj} = \left\{\frac{2}{\alpha} + \alpha [\varepsilon_{nlj} - U(r)]\right\} Q_{nlj},$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{\varkappa}{r}\right) Q_{nlj} = -\alpha (\varepsilon_{nlj} - U(r)) P_{nlj},$$

où α est la constante de structure fine, $\varkappa = \mp(l \pm \frac{1}{2} + \frac{1}{2}) = \mp(j + \frac{1}{2})$ et ε_{nlj} est la valeur propre associée.

2.1.2. Système à plusieurs électrons. Actuellement on ne connait pas l'hamiltonien représentant les interactions relativistes entre les électrons et le noyau ponctuel de masse infinie et invariant dans la transformation de Lorentz.

Les principaux effets relativistes pour un électron (variation de masse avec la vitesse et couplage spin–orbite) sont pris en compte par h_D. Pour tenir compte des interactions relativistes entre particules et des potentiels coulombiens retardés, il faut ajouter au terme classique d'interaction coulombienne $1/r_{ij}$, l'hamiltonien effectif de Breit, valable à l'ordre $(Z\alpha)^2$

$$B_{ij} = -\frac{1}{2r_{ij}}[\alpha_i \cdot \alpha_j + (\alpha_i \cdot r_{ij})(\alpha_j \cdot r_{ij})/r_{ij}^2].$$

L'hamiltonien $B = \sum_{i<j} B_{ij}$ est traité comme une perturbation du premier ordre de l'hamiltonien $H = \sum_i h_D^i + \sum_{i<j}(1/r_{ij})$ où h_D^i est associé au potentiel $-Z/r_i$. En fait B comprend le terme $-\alpha_i \cdot \alpha_j/r_{ij}$ d'interaction magnétique entre les deux électrons, et le terme de retardement; le second étant numériquement dix fois plus faible environ que le premier[4]) nous l'avons négligé.

2.2. Méthode du potentiel paramétrique. 2.2.1. Détermination du potentiel central $U(r)$. L'hamiltonien d'un système à plusieurs électrons peut s'écrire sous la forme $H = H^0 + H^1$, où H^0 est la somme d'hamiltoniens de Dirac correspondant au potentiel $U(r)$ et où

$$H^1 = -\sum_i \left[U(r_i) + \frac{Z}{r_i}\right] + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}(1 - \alpha_i \cdot \alpha_j).$$

Connaissant le potentiel $U(r)$ il est possible de déterminer à l'ordre zéro n'importe quelle fonction radiale du spectre, de calculer des intégrales radiales et d'évaluer les éléments de matrice de H^1. Cette méthode est particulièrement bien adaptée au cas des atomes fortement ionisés ou à celui des alcalins, les fonctions d'onde étant alors voisines des solutions d'un champ central.

La méthode que nous avons employée pour déterminer le potentiel central $U(r)$ est la généralisation au cas relativiste de celle mise au point par Klapisch et exposée en détail[2]). Le potentiel $U(r)$ est exprimé sous une forme analytique dépendant d'un petit nombre de paramètres θ_l, chacun étant associé à une répartition de charge du type $-r^{l+1}\,e^{-\theta_l r}$; la contribution correspondante au potentiel est:

$$f_l(\theta_l r) = e^{-\theta_l r} \sum_{j=0}^{2l+1} \left(1 - \frac{j}{2l+2}\right) \frac{(\theta_l r)^j}{j!}.$$

Les paramètres θ_l peuvent être déterminés soit par minimisation de l'énergie totale (critère Hartree–Fock généralisé à un spectre: HFGS) soit par minimisation de l'écart quadratique moyen entre les énergies expérimentales et calculées d'un certain nombre de niveaux (Critère Spectroscopique Moyen: SCM). Dans ces deux critères on peut ou non introduire le terme de Breit.

2.2.2. Calcul de l'énergie des niveaux. Deux voies différentes permettent de calculer les énergies des niveaux d'un spectre. La première décrit les états atomiques en couplage *jj* ce qui présente certaines difficultés: les états étudiés sont souvent voisins du couplage *LS* ce qui nous conduit à effectuer des calculs en couplage intermédiaire, et même à tenir compte des interactions de configuration, puisqu'à une configuration au sens classique $(nl)^x$ sont associées plusieurs «configurations» au sens relativiste $(nlj_+)^y\,(nlj_-)^{x-y}$ d'énergies voisines ($j_\pm = l \pm \frac{1}{2}$). La seconde utilise le formalisme des opérateurs équivalents définis par Armstrong[5]); la partie angulaire de ces opérateurs est une combinaison linéaire d'opérateurs $\omega^{(xk)}_{(ll')}$, ce qui rend possible une étude en couplage *LS* à l'aide des techniques de Racah; les éléments de matrice des opérateurs équivalents pris entre états non relativistes sont identiques à ceux de l'opérateur pris entre états relativistes; cette méthode présente un grand avantage pour l'étude de spectres complexes.

Dans une première étape nous avons suivi la première voie en nous limitant à quelques cas simples ne demandant aucune diagonalisation:
- étude des fondamentaux des gaz rares;
- étude des atomes à un électron optique;
- étude des spectres à deux électrons, limitée au niveau de J maximal des configurations (1s nl).

L'énergie des niveaux s'exprime sous forme de combinaison linéaire d'intégrales monoélectroniques

$$I_{(ab)} = \int_0^\infty (P_aP_b + Q_aQ_b)\,(+U + Z/r)\,\mathrm{d}r,$$

d'intégrales de Slater

$$R^K(\mathrm{abcd}) = \int_0^\infty\int_0^\infty (P_aP_c + Q_aQ_c)_1\,\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}\,(P_bP_d + Q_bQ_d)_2\,\mathrm{d}r_1\,\mathrm{d}r_2,$$

et d'intégrales magnétiques

$$R^K_M(\mathrm{abcd}) = \int_0^\infty\int_0^\infty (P_aQ_c)_1\,\frac{r_<^K}{r_>^{K+1}}\,(P_bQ_d)_2\,\mathrm{d}r_1\,\mathrm{d}r_2.$$

Dans le cas d'atomes possédant un seul électron en dehors des couches complètes l'expression des coefficients de ces intégrales a été donnée par Grant[6]).

Le potentiel $U(r)$ n'est qu'un artifice de calcul permettant l'application de la théorie des perturbations; ce n'est pas le potentiel en lui-même qui est intéressant mais les fonctions d'onde $\Psi_{\alpha J}$ (des niveaux αJ) qu'il permet d'obtenir et qui doivent être les plus proches possible des fonctions d'onde réelles. Le potentiel $U(r)$ doit donc rendre compte en moyenne des interactions entre les différentes

particules de l'atome et permettre une convergence rapide de la théorie des perturbations.

Le potentiel $U(r)$ tient compte de façon effective d'une partie des effets non introduits explicitement dans l'hamiltonien, tels par exemple la corrélation ou les corrections relativistes d'ordre plus élevé; c'est pourquoi il dépend de l'expression choisie pour l'hamiltonien et du critère d'optimisation. Par exemple si le terme de Breit n'est pas introduit au cours de l'optimisation du potentiel, ses effets seront partiellement pris en compte par le potentiel; l'écart entre les potentiels obtenus en considérant ou non le terme de Breit sera d'autant plus grand que la contribution relative de ce terme à l'énergie sera importante.

2.3. Méthodes numériques et performances. 2.3.1. Résolution des équations radiales. Pour résoudre le système d'équations différentielles couplées nous avons utilisé la méthode de Desclaux[7]). Les fonctions radiales sont tabulées point par point les abscisses étant en progression géométrique; is l'agit de la méthode de Adams à cinq points, qui utilise une combinaison linéaire entre la valeur prédite (extrapolation) et la valeur corrigée (interpolation). L'intégration s'effectue vers l'intérieur en partant du point r_M où le potentiel devient négligeable:

$$\text{pour} \qquad r > r_M \qquad [-U(r) + \varepsilon_{nlj}]\, r^2 \geqslant 700,$$

les valeurs initiales de P et Q sont obtenues en prenant une exponentielle comme courbe asymptotique; l'intégration s'effectue vers l'extérieur à partir de l'origine en utilisant un développement en série; le raccordement a lieu au point d'inflexion de la fonction non relativiste correspondante et permet l'ajustement de l'énergie ε_{nlj}.

En comparant la valeur ε_{nlj} de l'énergie ainsi obtenue pour un hydrogénoïde de charge nucléaire $Z = 50$ avec le résultat d'un calcul effectué à partir de l'expression littérale, on observe un écart relatif inférieur à 10^{-7} (les corrections relativistes sont de l'ordre de 4% de l'énergie ε_{nlj}). Les relations d'orthonormalité entre fonctions sont aussi vérifiées à 10^{-7} près.

2.3.2. Calcul des intégrales. Les intégrales simples sont calculées par la méthode de Simpson, les intégrales doubles par celle de Froese–Fischer[8]), l'intégration s'effectuant par identification locale de la courbe à un polynôme du troisième degré.

Pour des intégrales du type $\int_0^\infty P^2 r^K \, dr$ ou $\int_0^\infty Q^2 \, dr$ et des fonctions hydrogénoïdes l'accord avec les valeurs théoriques est de 10^{-6}. Pour les intégrales doubles nous avons comparé, pour un même potentiel, les valeurs des intégrales calculées avec les fonctions d'onde relativistes et leurs développements limités suivant les puissances de $Z\alpha$. Pour l'hydrogène l'écart relatif est de l'ordre de 10^{-5} (nous avons omis les termes d'ordre $\alpha^2 \approx 5 \times 10^{-5}$ dans les développements limités); l'accord est donc bon.

2.3.3. Optimisation du potentiel. L'optimisation s'effectue par la minimisation d'une fonction $S(\theta_i)$; pour le critère HFGS $S(\theta_i)$ est l'énergie totale du niveau étudié; pour le critère SCM il s'agit de l'écart quadratique moyen entre les valeurs expérimentales et calculées des énergies relatives des niveaux. L'itération se poursuit tant que l'écart entre les deux valeurs extrêmes de la fonction $S(\theta_i)$ est supérieur à une erreur relative de 10^{-6} dans le premier cas et de 10^{-2} dans le second. Nous utilisons la méthode du Simplex non linéaire[2,9]). En moyenne il faut effectuer 15 à 20 itérations par paramètre θ_i apparaissant dans l'expression du potentiel.

2.3.4. Temps de calcul. Les calculs sont effectués sur l'Univac 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay. Actuellement par exemple, pour étudier 32 niveaux du spectre de Cs I le calcul du potentiel demande 2,5 s, la résolution de 49 systèmes de deux équations différentielles couplées 3 min 40 s et le calcul des énergies des niveaux 1 min 30 s. (Ce calcul comprend, si on n'étudie par le terme de Breit, 32 intégrales simples et 800 intégrales doubles.) Chaque itération dure donc près de 5 min et une optimisation du potentiel comprend près de 80 itérations. Nous espérons augmenter la rapidité de nos calculs sans pour autant perdre en précision.

3. *Application à l'étude du spectre de Cs I.* Nous présentons dans cette partie un exemple d'application de la méthode que nous venons de décrire. L'étude du césium, alcalin moyennement lourd, nous a permis d'éprouver notre traitement et de juger de l'importance des effets relativistes.

3.1. Etude de l'énergie. Détermination de $U(r)$. La formule choisie pour décrire le potentiel $U(r)$ contient cinq paramètres θ_n, chacun d'eux tenant compte des contributions des électrons du cœur de même nombre quantique n. Pour déterminer la valeur de ces paramètres nous avons utilisé chacun des deux critères décrits précédemment.

3.1.1. Critère HFGS sur le niveau fondamental. Nous avons minimisé avec une erreur relative de 5×10^{-5} l'énergie du niveau $6s_{1/2}$, sans tenir compte du terme de Breit; en effet la contribution de ce terme à l'énergie totale du niveau $6s_{1/2}$ étant faible, les paramètres θ_n y sont peu sensibles; de plus le calcul du terme de Breit comprend près de 700 intégrales doubles et demande 20 s.

Tableau I

Energie totale (Hartree) du niveau $6s_{1/2}$ de Cs I				
	Pot.	Par.	Hartree–Fock[7])	
	R	NR[11])	R	NR
E_T	−7779,9712	−7553,8146	−7780,1961	−7553,9441
E_B	+6,9110		+6,8666	

Nous donnons dans le tableau I la valeur de l'énergie totale du niveau $6s_{1/2}$ ainsi que la contribution E_B du terme de Breit. Notre résultat est très voisin du calcul de Hartree–Fock relativiste effectué par Desclaux[7]); nous donnons également les résultats de traitements non relativistes (NR). Le potentiel que nous avons obtenu diffère de celui déterminé à l'aide du programme de Klapisch[11]), alors que dans le cas du lithium les deux méthodes conduisent au même potentiel; les corrections relativistes sont importantes dans le cas de Cs I (3% de l'énergie totale non relativiste) alors qu'elles ne sont que de 4×10^{-5} dans le cas du lithium; dans le traitement non relativiste de Cs I le potentiel $U(r)$ tient donc compte d'une partie des effets relativistes.

3.1.2. Critère spectroscopique moyen. Pour optimiser le potentiel nous avons introduit les 13 niveaux s, p et d les plus profonds du spectre, qui s'étendent sur 26000 cm^{-1}; ceci permet de rendre compte des niveaux excités du spectre sans trop augmenter la durée des calculs; nous n'avons de plus pas tenu compte du terme de Breit. Le potentiel obtenu diffère du potentiel de 3.1.1 et permet d'interpréter ces 13 niveaux avec un écart quadratique moyen de 81 cm^{-1}. C'est pour les termes 5^2D et 6^2D que les écarts avec l'expérience sont les plus grands, ce qui s'explique sans doute par une interaction de configuration non négligeable entre les termes n^2D. La structure fine du terme 6^2P est obtenue à 20% près; d'autres corrections relativistes, telles l'effet Lamb ou le retardement, doivent avoir une influence non négligeable sur cette structure fine; notons qu'à la différence d'un traitement non relativiste le calcul de la structure fine fait intervenir la différence des énergies totales des deux niveaux.

Nous pouvons interpréter, avec le potentiel ainsi déterminé, les 32 niveaux les plus profonds du spectre avec un écart quadratique moyen de 80 cm^{-1}, et donc traiter des niveaux plus excités du spectre de Cs I. Nous notons l'inversion des niveaux nf ($4 \leqslant n \leqslant 6$), le niveau $j = 7/2$ ayant une énergie plus basse que le niveau $j = 5/2$, ces écarts sont inférieurs à 0,2 cm^{-1} et nous ne rendons compte que de leur ordre de grandeur.

Nous avons essayé de tenir compte des interactions de configuration en diagonalisant la matrice de l'énergie construite sur une base comprenant 20 niveaux; l'écart quadratique moyen est alors de 46 cm^{-1}.

Nos résultats sont sensiblement meilleurs que ceux obtenus par la méthode non relativiste de Klapisch[11]), car celle-ci conduit pour les 13 niveaux s, p et d les plus profonds à un écart quadratique moyen de 208 cm^{-1}, ou de 129 cm^{-1} si l'on introduit des corrections relativistes sur l'énergie cinétique.

Pour étudier des structures hyperfines et des probabilités de transition dans le spectre de Cs I nous avons utilisé le potentiel obtenu par le critère $\bar{S}CM$ appliqué à 13 niveaux, car c'est le potentiel qui rend le mieux compte des niveaux excités.

3.2. Etude de constantes de structure hyperfine. Il existe quelques mesures de constantes de structure hyperfine des niveaux de Cs I; les valeurs de

ces constantes sont proportionnelles à celles d'intégrales radiales monoélectroniques et permettent donc de juger de la qualité des fonctions d'onde relativistes obtenues par notre méthode.

3.2.1. Expression des constantes de structure hyperfine. Pour un électron *nlj*, l'expression des constantes dipolaire magnétique A et quadrupolaire électrique B est:[12])

$$A_{nlj} = -e\beta_N \frac{\mu_N}{I} \frac{\varkappa}{j(j+1)} \int_0^\infty 2 \frac{PQ}{r^2} \, dr,$$

$$B_{nlj} = e^2 Q \frac{2j-1}{2j+2} \int_0^\infty \frac{P^2 + Q^2}{r^3} \, dr.$$

β et β_N représentent le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire, μ_N en magnéton nucléaire est la valeur du moment dipolaire magnétique du noyau de spin I et de moment quadrupolaire électrique Q (barn).

3.2.2. Résultats. Nous donnons dans les tableaux II et III les valeurs des constantes de structure hyperfine des niveaux $6s_{1/2}$, $6p_{1/2}$, $6p_{3/2}$, $5d_{3/2}$ et $5d_{5/2}$ de ^{133}Cs déterminées par la méthode du potentiel paramétrique relativiste (R) et non relativiste (NR)*. Les calculs avec interaction de configuration (IC) ont été effectués avec une base comprenant 10 configurations pour chaque couple (l, j). Les calculs de Hartree–Fock sont ceux de Desclaux[7]) et comprennent des calculs de Hartree–Fock classique (HF), relativiste (DHF) et relativiste avec polarisation (DUHF).

Tableau II

Constantes dipolaires magnétiques (MHz) de ^{133}Cs

	Pot. Par.			Hartree–Fock[7])			Expérience
	R	R.IC	NR	HF	DHF	DUHF	
$6s_{1/2}$	2154,52	2332,10	1230,25	983	1530	1837	2298,14[13])
$6p_{1/2}$	312,19	345,76	212,31	116,7	163,8	201,8	
$6p_{3/2}$	46,64	52,65	42,46	23,3	24,4	43,2	50,72 ± 0,03[14])
$5d_{3/2}$	31,36	42,40	13,26	26	19,7	15,4	
$5d_{5/2}$	12,04	16,54	5,68	11,2	8,1	−26,1	
$7p_{3/2}$	15,88	14,42	14,81				16,610 ± 0,006[14])
$8p_{3/2}$	7,35	6,01	6,92				

* Cet atome possède un spin nucléaire $I = 7/2$ et un moment dipolaire magnétique $\mu_N = 2{,}5789$[13]), exprimé en magnéton nucléaire; son moment quadrupolaire électrique $Q = -0{,}00336$[15]).

TABLEAU III

Constantes quadrupolaires électriques (MHz) de ^{133}Cs

	Pot.	Par.		Hartree–Fock			Expérience
	R	R.IC	NR	HF	DHF	DUHF	
$6p_{3/2}$	−0,4050	−0,4572	−0,3513	−0,19	−0,21	−0,32	−0,38 ± 0,18[14]) −0,46[15])
$5d_{3/2}$	−0,09071	−0,1227	−0,03655	−0,072	−0,057	−0,117	
$5d_{5/2}$	−0,1043	−0,1433	−0,04873	−0,103	−0,075	−0,034	
$7p_{3/2}$	−0,1379	−0,1252	−0,1225				−0,15 ± 0,03[14])
$8p_{3/2}$	−0,06379	−0,05215	−0,05726				

TABLEAU IV

Forces d'oscillateur *gf* de la série principale de Cs I

	Pot.	Par.	Théorie				Expérience		
		IC	ref. 18	ref. 19	ref. 20	ref. 22	ref. 23	ref. 24	ref. 25
$6p_{3/2}$	1,500	1,681	1,628	1,56	1,42	1,50		1,32	1,592
$6p_{1/2}$	0,717	0,795	0,788	0,753	0,694	0,696		0,64	0,784
$7p_{3/2}$	$3,74 \times 10^{-2}$	$3,39 \times 10^{-2}$	$3,48 \times 10^{-2}$	$4,00 \times 10^{-2}$	$5,21 \times 10^{-2}$	$3,48 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^{-2}$	$2,30 \times 10^{-2}$	$2,58 \times 10^{-2}$
$7p_{1/2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	$0,974 \times 10^{-2}$	$0,568 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$	$0,998 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-2}$		$0,538 \times 10^{-2}$	$0,600 \times 10^{-2}$
$8p_{3/2}$	$0,827 \times 10^{-2}$	$0,660 \times 10^{-2}$	$0,698 \times 10^{-2}$	$0,933 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$0,920 \times 10^{-2}$	$0,598 \times 10^{-2}$		$0,548 \times 10^{-2}$
$8p_{1/2}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$	$0,634 \times 10^{-3}$	$2,33 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-3}$			$0,684 \times 10^{-3}$
$9p_{3/2}$	$3,22 \times 10^{-3}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$		$6,21 \times 10^{-3}$		$1,82 \times 10^{-3}$		$1,53 \times 10^{-3}$
$9p_{1/2}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-4}$		$7,55 \times 10^{-4}$				$1,88 \times 10^{-4}$
$10p_{3/2}$	$1,62 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$		$3,37 \times 10^{-3}$		$0,834 \times 10^{-3}$		$0,834 \times 10^{-3}$
$10p_{1/2}$	$2,71 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-4}$	$0,578 \times 10^{-4}$		$3,69 \times 10^{-4}$				$1,03 \times 10^{-4}$
$11p_{3/2}$	$0,935 \times 10^{-3}$	$0,514 \times 10^{-3}$	$0,712 \times 10^{-3}$		$2,08 \times 10^{-3}$		$0,446 \times 10^{-3}$		$0,454 \times 10^{-3}$
$11p_{1/2}$	$1,48 \times 10^{-4}$	$0,756 \times 10^{-4}$	$0,248 \times 10^{-4}$		$2,07 \times 10^{-4}$				$0,570 \times 10^{-4}$
$12p_{3/2}$	$0,591 \times 10^{-3}$	$0,257 \times 10^{-3}$	$0,416 \times 10^{-3}$		$1,40 \times 10^{-3}$		$0,252 \times 10^{-3}$		
$12p_{1/2}$	$0,902 \times 10^{-4}$	$0,322 \times 10^{-4}$	$0,124 \times 10^{-4}$		$1,25 \times 10^{-4}$				

Les effets relativistes sont particulièrement importants sur les constantes A et B des électrons $j = \frac{1}{2}$ (près de 60%), et non négligeables sur celles des autres électrons, et leur effet est de concentrer les fonctions d'onde vers le noyau. La partie des fonctions d'onde située près du noyau est très sensible à la forme du potentiel dans cette région ce qui explique l'écart entre nos calculs et les calculs de Hartree–Fock d'une part, et d'autre part celui entre nos valeurs relativistes et non relativistes, particulièrement pour les électrons 5d.

Les interactions de configuration sont significatives (10% pour les niveaux s et p et plus de 35% pour les niveaux d); mais nous ne pouvons qu'évaluer un ordre de grandeur de leur effet car nous ne pouvons tenir compte explicitement que d'un nombre fini de configurations et nous ne sommes pas en mesure de traiter les interactions avec le continuum.

Apparemment nos calculs sont en meilleur accord avec l'expérience[13-15]) que ceux de Desclaux, mais ces comparaisons sont délicates en raison de l'incertitude expérimentale sur le moment quadrupolaire du noyau. Cependant notre méthode permet de rendre compte très simplement des valeurs observées.

3.3. Calcul de probabilités de transition. La valeur théorique classique du rapport d'intensité R des deux composantes du doublet $^2P \rightarrow {}^2S$ est égale à 2; expérimentalement dans le cas des membres élevés de la série principale de Cs I on a observé un rapport très supérieur à 2[16]). Ceci peut en partie être expliqué par l'interaction de configuration due à l'opérateur de couplage spin–orbite, qui agit différemment sur les niveaux $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$[17]). Stone[18]), en introduisant l'opérateur de couplage spin–orbite dans l'équation de Schrödinger, a obtenu des fonctions radiales différentes pour les deux niveaux np et des rapports d'intensité très différents de 2; mais dans cette méthode une singularité à l'origine ne permet pas de résoudre exactement l'équation de Schrödinger. Stewart et Rotenberg[19]) par une méthode différente, inspirée de celle de Thomas–Fermi ont aussi obtenu des fonctions radiales différentes pour les deux niveaux np. Warner[20]) a utilisé cette même méthode en tenant compte de l'interaction de configuration. Aucune de ces méthodes n'est totalement satisfaisante et un traitement relativiste avec interaction de configuration parait plus cohérent. Il faut de plus noter que pour des transitions telles que 7p → 6s ou 8p → 6s les intégrales radiales résultent de la compensation partielle d'un nombre assez élevé de quantités positives et négatives et sont donc très sensibles à la forme des fonctions d'onde, forme qui dans la région extérieure au cœur dépend essentiellement de l'énergie de liaison de l'électron de valence.

Dans cette dernière partie nous donnerons tout d'abord une description de la méthode utilisée, puis les résultats obtenus pour les forces d'oscillateur de la série principale de Cs I, pour les durées de vie des niveaux n^2P, ainsi que pour les probabilités de transition quadrupolaire électrique $^2D \rightarrow {}^2S$.

3.3.1. Calcul relativiste des probabilités de transition. L'opérateur $\boldsymbol{D}$ apparaissant dans le traitement relativiste des probabilités de transition a été étudié par Feneuille[21]). Pour une transition s'effectuant entre un niveau supérieur αJ et un niveau inférieur $\alpha' J'$ on définit D^2 qui fait intervenir les fonctions radiales des états initial et final par: $D^2 = \sum_{MM'} |\langle \alpha JM \, |\boldsymbol{D}| \, \alpha' J' M' \rangle|^2$. La force d'oscillateur est égale à $g_{J'} f_{J'J} = 1{,}4632 \times 10^5 \, (D^2/\sigma)$ où σ est le nombre d'onde en cm^{-1} de la transition, $g_{J'}$ le poids statistique du niveau J' et D^2 est exprimé en unités atomiques. La probabilité d'émission spontanée en s^{-1} a pour expression

$$A_{JJ'} = 9{,}7595 \times 10^4 \, (D^2 \sigma / g_J).$$

Les effets du couplage spin–orbite sont contenus dans l'hamiltonien de Breit–Dirac: il ne faut donc pas en tenir compte explicitement. Si les effets du retardement ne sont pas négligeables (c'est-à-dire si la longueur d'onde de la transition est voisine des dimensions de l'atome) ceux-ci sont du même ordre de grandeur que les corrections relativistes et ces deux effets apparaîssent simultanément dans le développement du terme

$$e^{i 2\pi \sigma \cdot r} = \sum_t i^t \frac{(2\pi \sigma \cdot r)^t}{t!}.$$

Nous avons tenu compte explicitement des interactions de configuration proche en développant les fonctions propres $\Psi_{\alpha J}$ des niveaux αJ sur une base comprenant plusieurs configurations; comme dans l'étude des structures hyperfines la fonction d'onde d'un électron nlj est exprimée en fonction de 10 fonctions d'onde du type $\Psi_{n'lj}$. Ayant optimisé notre potentiel sur les niveaux les moins excités du spectre de Cs I nous pouvons penser que notre traitement est mieux adapté à l'étude des transitions s'effectuant entre ces niveaux, qu'à celles faisant intervenir des niveaux très élevés.

TABLEAU V

Cs I $R = gf(np_{3/2} \rightarrow 6s_{1/2})/gf(np_{1/2} \rightarrow 6s_{1/2})$

n	Pot.	Par. IC	Théorie ref. 18	Théorie ref. 20	Théorie ref. 22	Expérience ref. 24	Expérience ref. 25
6	2,06	2,11	2,06	2,04	2,06	2,06	2,03
7	3,74	3,48	6,12	5,22	3,09	3,3–4,3	4,29
8	4,78	4,48	11,1	7,03	3,43	4,7	8,0
9	5,48	5,30	17,2	8,22	3,58		8,1
10	5,96	6,04	21,5	9,14	3,66		8,1
11	6,30	6,79	28,7	10,05	3,72		8,0

TABLEAU VI

Cs I. Durées de vie (10^{-9} s) des niveaux 6p

	Pot.	Par. IC	Théorie ref. 20	Théorie ref. 22	Expérience ref. 26	Expérience ref. 27	Expérience ref. 14	Expérience ref. 28	Expérience ref. 29
$\tau(6p_{1/2})$	33,4	30,2	34,6	35,0					34,0 ± 0,6
$\tau(6p_{3/2})$	29,0	25,9	30,7	30,9	28 ± 2	30,5 ± 1	29,7 ± 0,2	32,7 ± 1,5	30,5 ± 0,7

TABLEAU VII

Cs I. Durées de vie (10^{-9} s) des niveaux 7p

	Pot.	Par. IC	Théorie ref. 20	Théorie ref. 22	Expérience ref. 30	Expérience ref. 31	Expérience ref. 32	Expérience ref. 14	Expérience ref. 28	Expérience ref. 33	Expérience ref. 34
$\tau(7p_{1/2})$	134,5	143,2	152,9	138						155 ± 5	
$\tau(7p_{3/2})$	108,5	119,9	105,3	121	111 ± 6	122 ± 2	131 ± 4	135 ± 1	134,5 ± 2,8	125	118

3.3.2. Forces d'oscillateur de la série principale de Cs I. Nous donnons dans les tableaux IV et V les valeurs des produits gf pour les transitions $n^2P_{3/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ et $n^2P_{1/2} \rightarrow 6^2S_{1/2}$ ainsi que leur rapport R, calculés sans et avec (IC) interaction de configuration. Les résultats théoriques sont ceux de Stone[18]), Warner[20]) et Heavens[22]) (approximation de Coulomb); nous présentons également un certain nombre de valeurs expérimentales. Notons que la dispersion de ces résultats augmente quand n augmente.

L'interaction de configuration a une influence non négligeable sur les forces d'oscillateur et ses effets relatifs croissent avec n; nous ne pouvons qu'évaluer un ordre de grandeur de l'interaction de configuration, car nous ne sommes pas en mesure de calculer les interactions avec le continuum, qui ne sont sans doute pas négligeables. Les effets du retardement sont négligeables: la contribution du terme $t = 2$ est environ 10^{-5} fois plus faible que celle du terme $t = 0$.

Pour les niveaux $n^2P_{3/2}$ nos résultats sont voisins de ceux de Stone, alors que pour les niveaux $n^2P_{1/2}$ ils s'approchent de ceux de Warner; nos valeurs sont en accord avec les mesures de Agnew[23]) faites en absorption dans un mélange de vapeurs de césium et d'argon. Nos valeurs de R sont plus faibles que celles de Warner et de Stone et, quand n croit, elles tendent vers les mesures de Kvater et Meister[25]); les calculs faits dans l'approximation de Coulomb (CA) font intervenir des énergies de liaison différentes pour les deux électrons np, ce qui conduit à un rapport R différent de 2.

3.3.3. Durées de vie des niveaux 6p, 7p et 8p de Cs I. Nous donnons dans les tableaux VI, VII et VIII les valeurs calculées des durées de vie des niveaux np de Cs I, ainsi que les résultats expérimentaux correspondants. L'accord est bon, compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux et de l'importance des interactions de configuration, dont nous n'avons évalué qu'un ordre de grandeur.

Les durées de vie des niveaux 7p et 8p font intervenir une somme de probabilités de transition, ce qui les rend assez peu sensibles à la méthode de calcul utilisée; par contre, pour certaines probabilités de transition, les résultats des différentes méthodes peuvent différer d'un facteur 3.

3.3.4. Probabilités de transition $n^2D \rightarrow 6^2S$. Les transitions $n^2D \rightarrow 6^2S$ sont du type quadrupolaire électrique. Dans le développement de l'opérateur D suivant les puissances croissantes de t, il faut tenir compte des termes t^{im} pairs, supérieurs ou égaux à **1**. Les termes $t = \mathbf{1}$ correspondent aux transitions classiques quadrupolaires électriques et dipolaires magnétiques; les effets du retardement sont inclus dans les termes $t \geqslant \mathbf{3}$. Nous avons vérifié que la contribution des transitions dipolaires magnétiques et celle du retardement sont respectivement 10^{+5} et 10^{+4} fois plus faibles que celle des transitions quadrupolaires électriques. Nous nous sommes donc limitée à l'étude des transitions quadrupolaires électriques et aux effets de l'interaction de configuration. Nos résultats sont présentés dans le tableau IX; nous constatons l'importance des interactions de configuration et le

TABLEAU VIII

Cs I. Durées de vie (10^{-9} s) des niveaux 8p

	Pot.	Par. IC	Théorie ref. 20	Théorie ref. 22	Expérience ref. 35	Expérience ref. 36	Expérience ref. 37	Expérience ref. 14
$\tau(8p_{1/2})$	305,2	308,1	384,4	331	330 ± 30			
$\tau(8p_{3/2})$	247,8	270,0	253,8	267		240 ± 20	160	310 ± 15

TABLEAU IX

Cs I. Probabilités de transition (s^{-1}) nd → 6s

	Pot.	Par. IC	Théorie ref. 20	Théorie ref. 38	Expérience ref. 38	Expérience ref. 39	Expérience ref. 40	Expérience ref. 41
$5d_{3/2}$–$6s_{1/2}$	26,7	21,7	19,6	20,8	23 ± 2	79	49	75
$5d_{5/2}$–$6s_{1/2}$	28,4	23,3	20,7	21,8	24 ± 2	84	49	87,5
$6d_{3/2}$–$6s_{1/2}$	12,6	24,7	23,2	21,3		39	94	32,7
$6d_{5/2}$–$6s_{1/2}$	10,3	22,4	20,2	19,8	25 ± 2	44	94	38

très bon accord de nos résultats avec les mesures faites en absorption par Sayer *etc.*[38]).

L'étude assez complète du spectre de Cs I fournit un test de validité du traitement relativiste utilisé. Nous avons constaté comment le potentiel permet de rendre compte de façon effective de phénomènes non explicitement introduits dans l'hamiltonien. L'amélioration par rapport à un traitement non relativiste est incontestable. Le calcul des constantes de structure hyperfine donne un test des fonctions d'onde déterminées par notre méthode; l'accord avec les valeurs expérimentales est bon, compte tenu des incertitudes sur ces dernières. Le traitement des forces d'oscillateur permet de rendre compte par une méthode cohérente et simple des effets relativistes; il est aussi bien adapté à l'étude des transitions interdites vis à vis du caractère dipolaire électrique, car il fait alors intervenir les effets dus au retardement.

Dans son état actuel notre programme ne permet l'étude que de spectres simples d'atomes moyennement lourds; mais l'amélioration des méthodes numériques utilisées, augmentant la rapidité des calculs rendrait envisageable l'étude de spectres plus complexes et d'atomes plus lourds; dans ce cas le formalisme des opérateurs équivalents rendrait possible l'utilisation du couplage *LS*. Cette méthode a déjà été appliquée à l'étude des fondamentaux des gaz rares; les corrections de Breit obtenues sont en parfait accord avec celles calculées par Mann et Johnson[4]). Nous avons étudié la séquence isoélectronique de Na I à Ca X et plus spécialement la variation linéaire en fonction de Z des paramètres du potentiel, ce qui permet une extrapolation à d'autres spectres plus ionisés; les corrections relativistes varient proportionnellement à Z^4, le terme de Breit pour le fondamental $3s_{1/2}$ proportionnellement à Z^3; nos résultats sur les niveaux 3s, 3p et 3d sont très comparables à ceux de Jones[10]) pour $Z > 13$ et pour les premiers termes de la série conformément à l'expérience nous notons l'inversion des niveaux 3d. Nous avons également étudié les probabilités des transitions dipolaires et quadrupolaires magnétiques de Ar XVII, observées expérimentalement; ce dernier travail a déjà fait l'objet d'une publication[42]).

Remerciements. Les considérations générales qui sont à la base de la méthode décrite ici et du programme correspondant ont été formulées par M. Klapisch dans sa thèse; la méthode numérique de résolution des équations différentielles couplées m'a été fournie par J. P. Desclaux. Qu'ils trouvent ici tous deux l'expression de mes remerciements. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à S. Feneuille qui m'a proposé d'entreprendre ce travail et m'a guidée tout au long de cette étude.

REFERENCES

1) Reitz, J.R., Phys. Rev. **77** (1950) 10.
2) Klapisch, M., thèse (Paris, 1969).
   Klapisch, M., Comput. Phys. Commun. **2** (1971) 239.
3) Bethe, H.A. et Salpeter, E.E., Quantum Mechanics of One-and Two-Electron Atoms, Springer-Verlag (Berlin, 1957).
4) Mann, J.B. et Johnson, W.R., Phys. Rev. **A4** (1971) 41.
5) Armstrong, Jr. L., J. math. Phys. **7** (1966) 1891.
6) Grant, I.P., Advances in Phys. **19** (1970) 747.
   Grant, I.P., Proc. Phys. Soc. **86** (1965) 523.
7) Desclaux, J.P., thèse (Paris, 1971).
   Desclaux, J.P., Mayers, D.F. and O'Brien, F., J. Phys. **B4** (1971) 631.
8) Froese-Fischer, C., Canad. J. Phys. **41** (1963) 1895.
9) Nelder, J.A. et Mead, R., Comput. J. **7** (1965) 308.
10) Jones, M., J. Phys. **B3** (1970) 1571.
11) Aymar, M., communication personnelle.
12) Judd, B.R., Théorie de la Structure Hyperfine. Cours à la Faculté des Sciences de Paris (1964).
13) Ramsey, N.F., Molecular Beams, Oxford University Press (Oxford, 1956).
14) Svanberg, S. and Rydberg, S., Z. Phys. **227** (1969) 216.
15) Buck, P., Rabi, I.I. et Senitzky, B., Phys. Rev. **104** (1956) 553.
16) Sambursky, S., Z. Phys. **49** (1928) 731.
17) Fermi, E., Z. Phys. **59** (1930) 680.
18) Stone, P.M., Phys. Rev. **127** (1962) 1151.
19) Stewart, J.C. et Rotenberg, M., Phys. Rev. **A140** (1965) 1500.
20) Warner, B., Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **139** (1968) 115.
21) Feneuille, S., Physica **53** (1971) 143.
22) Heavens, O.S., J. Opt. Soc. Amer. **51** (1961) 1058.
23) Agnew, L., Bull. Amer. Phys. Soc. **11** (1966) 327.
24) Korf, S.A. et Breit, G., Rev. mod. Phys. **4** (1932) 471.
25) Kvater, G. et Meister, T., Leningrad Univ. Vestnik **9** (1952) 137.
26) Markova, G., Khvostenko, G. et Chaika, M., Optics and Spectrosc. **23** (1967) 456.
27) Weise, H.P., non publié (1967).
28) Schmieder, R.W., Lurio, A. et Happer, W., Phys. Rev. **A2** (1970) 1216.
29) Link, J.K., J. Opt. Soc. Am. **56** (1966) 1195.
30) Wolff, R.J. et Davis, S.P., J. Opt. Soc. Am. **58** (1968) 490.
31) Markova, G. et Chaika, M., Optics and Spectrosc. **17** (1964) 170.
32) Zimmermann, D., non publié.
33) Altman, E.L. et Kazantsev, S.A., Optics and Spectrosc. **28** (1970) 432.
   Altman, E.L. et Chaika, M., Optics and Spectrosc. **19** (1965) 538.
34) Bucka, H., Kopfermann, H. et Otten, E.W., Ann. Physik **4** (1959) 39.
35) Altman, E.L., Optics and Spectrosc. **28** (1970) 556.
36) Bucka, H. et v. Oppen, G., Ann. Physik **10** (1962) 119.
37) Faist, A., Geneux, E. et Koide, S., J. Phys. Soc. Japan **19** (1964) 2299.
38) Sayer, B., Wang, R., Jeannet, J.C. et Sassi, M., J. Phys. **B4** (1971) L23.
39) Gridvena, S.M. et Kasabov, G.A., Proc. 7th Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases, Belgrade **2** (1967) 581.
40) Hertel, I.V. et Ross, K.J., J. Phys. **B2** (1969) 484.
41) Prokofiev, V.K., Zh eksper. teor. Fiz. **1** (1931) 123.
42) Feneuille, S. et Koenig, E., CR Acad. Sci. **B274** (1972) 46.

ANNEXE II

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 274, p. 46-49 (3 janvier 1972) Série B

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Détermination théorique des durées de vie des niveaux* $2\,^3S_1$ *et* $2\,^3P_2$ *du spectre de* Ar^{16+}. Note (*) de M. Serge Feneuille et Mlle Éliane Koenig, transmise par M. Pierre Jacquinot.

On détermine théoriquement les durées de vie des niveaux $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$ du spectre de Ar^{16+} en utilisant un traitement relativiste des probabilités de transition et des fonctions d'onde atomiques dans un modèle à champ central.

Depuis de nombreuses années, les transitions « interdites » dans les spectres à un ou deux électrons ont soulevé un grand intérêt du fait de leur importance en astrophysique et en physique solaire notamment. Récemment, cet intérêt a été renouvelé par le développement des accélérateurs d'ions lourds et des techniques de faisceau-lame qui autorisent l'étude d'atomes fortement ionisés. C'est ainsi (1) qu'ont été déterminées les énergies et les durées de vie des niveaux $2\,^2S_{1/2}$ de Ar^{17+}, $2\,^1S_0$, $2\,^3S_1$ et $2\,^3P_2$ de Ar^{16+}. Il est à présent bien admis que les transitions à deux photons sont pratiquement seules responsables du dépeuplement des niveaux $2\,^2S_{1/2}$ et $2\,^1S_0$ (1), alors que les transitions $2\,^3S_1 \rightarrow 1\,^1S_0$ et $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$ ne s'accompagnent que de l'émission d'un seul photon, au moins pour des ions héliumoïdes suffisamment lourds (Z, charge nucléaire > 17). Nous présentons dans cette Note les résultats d'une détermination théorique des probabilités d'émission spontanée de ces transitions à un photon dans le cas particulier de Ar^{16+}.

Puisque nous considérons des transitions interdites relativement au caractère dipolaire électrique, les effets du retardement sont essentiels. Or ceux-ci sont d'un ordre de grandeur voisin de celui des corrections relativistes, et il est donc prudent d'adopter un traitement du problème aussi relativiste que possible. Pour ce faire, nous avons utilisé un formalisme qui a été décrit récemment par l'un d'entre nous (2). Son emploi est particulièrement aisé si les états stationnaires de l'atome sont exprimés en fonction d'états monoélectroniques solutions d'un hamiltonien de Dirac à champ central :

$$h_0 = c\,(\boldsymbol{\alpha}.\mathbf{p}) + \gamma_0\, mc^2 + \mathrm{U}\,(r).$$

Nous inspirant d'une méthode déjà utilisée dans des traitements non relativistes des probabilités de transition (3), nous avons choisi pour $\mathrm{U}\,(r)$ la forme analytique suivante :

$$\mathrm{U}\,(r) = -\frac{1}{r}\left\{\mathrm{Z} - 1 + e^{-\zeta r}\left(1 - \frac{1}{2}\zeta\, r\right)\right\}.$$

Le paramètre ζ a été déterminé par minimisation de l'écart quadratique moyen entre les énergies des transitions : $2\,^1S_0 \rightarrow 1\,^1S_0$, $2\,^3S_1 \rightarrow 1\,^1S_0$

et $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$, observées expérimentalement, et leurs valeurs calculées dans un traitement de l'hamiltonien de Breit-Dirac :

$$H_{BD} = \sum_{i=1,2} \left\{ c\,(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i) + \gamma_{i0}\, mc^2 - \frac{Z e^2}{r_i} \right\} + \frac{e^2}{r_{12}} \left\{ 1 - (\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2) \right\},$$

au premier ordre de l'approximation du champ central. Pour Ar^{16+}, ζ prend la valeur $24{,}2\ a_0^{-1}$, et l'accord obtenu entre les valeurs observées et calculées des énergies est très satisfaisant comme le montrent les résultats portés dans le tableau I.

TABLEAU I

Valeurs expérimentales et calculées des énergies (eV)
des transitions interdites observées dans le spectre de Ar^{16+}

Transition	E_{obs} [(1), (7)]	E_{calc}
$2\,^3S_1 \rightarrow 1\,^1S_0$	3 104	3 103,7
$2\,^1S_0 \rightarrow 1\,^1S_0$	3 124	3 124,6
$2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$	3 126	3 126,1

Dans un premier temps, nous avons calculé les probabilités d'émission des transitions considérées en négligeant toute interaction de configuration. En outre, dans le développement du potentiel vecteur de l'onde électromagnétique en puissances de $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r})$:

$$e^{i(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r})} = \sum_{t=0}^{\infty} i^t \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r})^t}{t\,!},$$

($\boldsymbol{\sigma}$, vecteur d'onde du photon émis au cours de la transition), nous n'avons considéré qu'un nombre fini de termes. Pour une transition donnée, seuls interviennent les termes de parité opposée à celle de la transition. Pour la transition $2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$, la contribution du terme $t = 0$ est strictement nulle; quant aux termes $t > 2$, nous avons vérifié que leurs effets sont pratiquement négligeables. Seul intervient donc finalement le terme $t = 2$ (quadrupolaire magnétique). Pour la transition $2\,^3S_1 \rightarrow 1\,^1S_0$, le terme $t = 1$ (dipolaire magnétique) ne donnerait aucune contribution dans la limite non relativiste, ce qui fait qu'il est du même ordre de grandeur que le terme $t = 3$ qui ne peut donc être négligé. Par contre, nous avons vérifié que les termes $t > 3$ peuvent être ignorés. Nous avons ensuite tenu compte dans l'approximation du second ordre des interactions de configuration correspondant aux excitations monoélectroniques vers des niveaux discrets du spectre ($ns \rightarrow n's$, $2p \rightarrow n''p$); les mélanges d'états correspondants sont extrêmement faibles et les corrections ainsi apportées sur les probabilités de transition ne dépassent pas quelques pour-cent. Les seules données

expérimentales dont nous disposons concernent des durées de vie et nous avons donc été amenés à calculer également la probabilité d'émission de la transition permise $2\,^3P_2 \rightarrow 2\,^3S_1$. Dans ce dernier cas, il suffit de se limiter au terme $t = 0$, et les interactions de configuration considérées sont tout à fait négligeables. L'ensemble de ces résultats a été porté dans le tableau II.

TABLEAU II

Valeurs calculées des probabilités d'émission spontanée (10^6 s^{-1}) *des transitions à un photon issues des niveaux* $2\,^3S_1$ *et* $2\,^3P_2$ *de* Ar^{16+}

Transition	Premier ordre	Second ordre partiel	Résultats antérieurs
$2\,^3S_1 \rightarrow 1\,^1S_0$	4,69	4,66	4,70 ([5])
$2\,^3P_2 \rightarrow 1\,^1S_0$	300	312	314 ([5])
$2\,^3P_2 \rightarrow 2\,^3S_1$	297	295	355 ([6])

Les valeurs théoriques obtenues pour les durées de vie des niveaux $2\,^3P_2$ et $2\,^3S_1$ de Ar^{16+} ont été reproduites dans le tableau III où figurent également les données expérimentales les plus récentes ainsi que des valeurs calculées antérieures. Pour le niveau $2\,^3S_1$, notre résultat est très voisin de celui de Drake ([4]) obtenu par une méthode très différente (fonctions d'onde corrélées non relativistes, développement suivant les puissances de $Z\alpha$); en fait, dans ce cas particulier, les effets relativistes et ceux des corrélations sont très faibles, ce qui justifie l'un et l'autre des deux traitements considérés. C'est donc dans les principes mêmes de la théorie utilisée que doit être recherchée l'origine du désaccord observé entre les valeurs théoriques et expérimentale. Ceci conduit à penser qu'il faudrait sans doute introduire des corrections radiatives d'ordre supérieur qui jusqu'ici n'ont pas été prises en compte. Pour le niveau $2\,^3P_2$, nous obtenons une valeur de la durée de vie plus proche de la valeur expérimentale que celle de Garstang et Drake [([5]), ([6])], si nous admettons toutefois que les incertitudes données par Marrus et Schmieder ont été surestimées ([7]).

TABLEAU III

Durées de vie (10^{-9} s) *observées et calculées des niveaux* $2\,^3S_1$ *et* $2\,^3P_2$ *de* Ar^{16+}

Niveau	τ_{obs} ([1])	τ_{calc}	Résultats théoriques antérieurs
$2\,^3S_1$.....	172 $\pm$ 30	215	213 ([4])
$2\,^3P_2$.....	1,7 $\pm$ 0,3	1,65	1,49 [([5]), ([6])]

La méthode utilisée permet donc de tenir compte aussi complètement que possible des corrections relativistes et des effets du retardement sans

complication excessive. Il n'est pas nécessaire d'indiquer *a priori* la nature de la transition pourvu qu'elle soit à un photon, ni de tenir compte explicitement des effets de structure fine puisque ceux-ci sont déjà contenus dans l'hamiltonien de Breit-Dirac. C'est ce qui fait sa grande généralité d'emploi et son application à d'autres spectres très divers est déjà en cours au Laboratoire Aimé Cotton.

(*) Séance du 8 décembre 1971.

(1) R. Marrus et R. W. Schmieder, *Phys. Lett.*, 32 A, 1970, p. 431; *Phys. Rev. Lett.*, 25, 1970, p. 1245, 1689 et 1692; UCRL-20823, 1971 (non publié).

(2) S. Feneuille, *Physica*, 53, 1971, p. 143.

(3) S. Feneuille, M. Klapisch, E. Koenig et S. Liberman, *Physica*, 48, 1970, p. 571.

(4) G. W. F. Drake, *Phys. Rev.*, A 3, 1971, p. 908.

(5) R. H. Garstang, *Astrophys. J.*, 148, 1967, p. 579; *Publ. Astron. Soc. Pac.*, 81, 1969, p. 488.

(6) G. W. F. Drake (non publié).

(7) R. Marrus, Communication personnelle.

Laboratoire Aimé Cotton,
C. N. R. S. II.
Bât. 505,
Campus d'Orsay,
91-*Orsay, Essonne.*

185168. — Imp. Gauthier-Villars. — 55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e)
Imprimé en France

ANNEXE III

Classification :
Physics Abstracts
13.20

ÉTUDE A PRIORI DE L'INFLUENCE DES EFFETS RELATIVISTES SUR LA STRUCTURE HYPERFINE DE ^{129}Xe ET ^{131}Xe

E. LUC-KOENIG

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, 91-Orsay, France

(*Reçu le 9 mai 1972*)

Résumé. — Nous avons déterminé à l'ordre zéro dans l'approximation du champ central les fonctions d'onde relativistes 5 p, 6 p, 7 p, 6 s et 5 d du xénon. Ceci nous a permis de calculer a priori la structure hyperfine des niveaux les plus bas des spectres des isotopes 129 et 131. La comparaison de nos résultats avec ceux d'un traitement empirique permet de séparer l'influence des effets relativistes de celle des interactions de configurations lointaines.

Abstract. — We determine to zero order in the central potential approximation, the relativistic wavefunctions 5 p, 6 p, 7 p, 6 s and 5 d of XeI. This allows us to study a priori the hyperfine structure of the lowest levels of ^{129}Xe and ^{131}Xe. Comparison of our treatment and a parametric study shows the relative importance of relativistic effects and far configuration interactions.

Introduction. — Dans un précédent article [1] nous avons exposé une méthode permettant de déterminer des fonctions d'onde relativistes dans l'approximation du champ central et nous avons montré sur le cas particulier de CsI quelques exemples d'application de cette méthode — calcul des niveaux d'énergie d'un spectre, de constantes de structure hyperfine et de probabilités de transition. Le gain obtenu par rapport à un traitement non relativiste nous a conduit à étendre cette étude à des spectres plus complexes d'atomes moyennement lourds. Le cas de XeI paraissait particulièrement intéressant, d'une part à cause de la simplicité relative du spectre de cet atome — spectre à un trou et un électron — d'autre part à cause du grand nombre de données expérimentales concernant la structure hyperfine des spectres des isotopes 129 et 131. L'interprétation théorique de ces structures hyperfines effectuée par S. Liberman [2], [3], [4] a montré l'influence des effets relativistes et des interactions de configurations lointaines. Nous avons donc essayé de justifier ces résultats par un calcul a priori de la structure hyperfine de XeI.

I. **Rappels théoriques.** — L'opérateur relativiste qui apparaît dans l'étude des structures hyperfines est un opérateur monoélectronique dont on connaît les éléments de matrice entre états relativistes à une particule, ce qui conduit à décrire les états atomiques sur une base *jj*. Pour éviter les difficultés que cela entraîne dans l'étude de spectres à plusieurs électrons optiques, Sandars et Beck [5] ont montré dans le cadre d'un modèle à potentiel central que l'on peut trouver un opérateur équivalent qui, pris entre des états non relativistes $|\ >$, conduit aux mêmes éléments de matrice que l'opérateur relativiste pris entre états relativistes $|\ )$.

Les états relativistes ont pour expression :

$$|\ nljm) = \begin{bmatrix} \frac{1}{r} G_{nlj}(r) & |\ ljm > \\ + \frac{i}{r} F_{nlj}(r) & |\ \bar{l}jm > \end{bmatrix},$$

où $\bar{l} = 2j - l$, et les états non relativistes :

$$|\ nljm > = \frac{1}{r} R_{nl}(r)\ |\ ljm > .$$

Nous donnons l'expression de l'opérateur effectif de structure hyperfine et nous rappelons la méthode qui permet d'obtenir les fonctions radiales relativistes $G_{nlj}(r)$ et $F_{nlj}(r)$ nécessaires à une étude a priori.

1) Opérateurs effectifs. — L'étude détaillée de l'hamiltonien de structure hyperfine a été exposée dans plusieurs ouvrages [6], nous nous contentons d'en donner le résultat.

L'opérateur de structure hyperfine dipolaire magnétique s'écrit :

$$H_M = \sum_j X_j^{(1)} . I^{(1)}$$

la sommation est étendue à tous les électrons de l'atome, $I^{(1)}$ désigne l'opérateur spin nucléaire et

$$X_j^{(1)} = + i \sqrt{2}\, \mu_N \beta_N \frac{e}{I} \frac{1}{r^2} \{ \alpha C^{(1)} \}_j^{(1)} .$$

μ_N moment magnétique nucléaire en magnétons nucléaires,
I spin nucléaire,
β_N magnéton de Bohr nucléaire,
e charge de l'électron.

L'opérateur relativiste monoélectronique de rang un :

$$\frac{1}{r^2}\{\alpha C^{(1)}\}^{(1)}_j$$

a pour opérateur équivalent

$$O_j^{(1)} = \sum_{\substack{\kappa k \\ nl,n'l'}} A^1_{\kappa k}(nl, n'\,l')\, w_j^{(\kappa k)1}(nl\,;\,n'\,l')$$

$w^{(\kappa k)}(nl\,;\,n'\,l')$ est l'opérateur tensoriel double défini par son élément de matrice réduit [7]

$$< n_a\, l_a \,\|\, w^{(\kappa k)}(nl\,;\,n'\,l') \,\|\, n_b\, l_b > = \\ = \{[\kappa]\,[k]\}^{1/2}\,\delta(n_a\, l_a, nl)\,\delta(n_b\, l_b, n'\,l')\,.$$

Quant aux coefficients $A^1_{\kappa k}$ ils sont définis par :

$$A^1_{\kappa k}(nl, n'\,l') = \sum_{jj'}\{[j]\,[j']\,[\kappa]\,[k]\}^{1/2}\,\frac{1}{\sqrt{3}}\times \\ \times \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \kappa \\ l & l' & k \\ j & j' & 1 \end{pmatrix} \left(nlj \left\| \frac{1}{r^2}\{\alpha C^{(1)}\}^{(1)} \right\| n'\,l'\,j'\right)$$

et s'expriment au moyen des grandeurs radiales

$$P_{nlj,n'l'j'} = \int_0^\infty G_{nlj}(r)\,F_{n'l'j'}(r)\,\frac{\mathrm{d}r}{r^2}\,.$$

Si on néglige les interactions de configuration $O_j^{(1)}$ se réduit à :

$$O_j^{(1)} = \sum_{nl}\{\,a_{nl}(10)\,w_j^{(10)1}(nl\,;\,nl) + \\ + a_{nl}(01)\,w_j^{(01)1}(nl\,;\,nl) + a_{nl}(12)\,w_j^{(12)1}(nl\,;\,nl)\,\}$$

expression qui peut s'écrire sous la forme équivalente :

$$O_j^{(1)} = \sum_{nl}\{\,a_{nl}\,s_j^{(1)} + b_{nl}\,l_j^{(1)} - \\ - \sqrt{10}\,c_{nl}\,\{s^{(1)}\,C^{(2)}\}^{(1)}_j\,\}\,.$$

Dans un traitement non relativiste le terme de contact $a_{nl}\,s^{(1)}$ n'apparaît que pour les électrons s, en outre pour les électrons de nombre quantique $l \neq 0$ on a $b_{nl} = c_{nl}$.

L'opérateur de structure hyperfine quadrupolaire électrique a pour expression :

$$H_Q = \sum_j Y_j^{(2)}.K^{(2)}$$

$K^{(2)}$ est l'opérateur purement nucléaire :

$$K^{(2)} = \sqrt{\tfrac{3}{2}}\,\{I^{(1)}\,I^{(1)}\}^{(2)}$$

et

$$Y_j^{(2)} = \frac{-e^2\,Q}{I(2I-1)}\,\frac{1}{r^3}\,C_j^{(2)}$$

où Q est le moment quadrupolaire électrique du noyau.

L'opérateur équivalent à l'opérateur relativiste $\frac{1}{r^3}\,C_j^{(2)}$ est :

$$O_j^{(2)} = \sum_{\substack{nl,n'l' \\ \kappa,k}} A^2_{\kappa k}(nl, n'\,l')\,w_j^{(\kappa k)2}(nl\,;\,n'\,l')$$

les coefficients $A^2_{\kappa k}(nl, n'\,l')$ s'exprimant en fonction des intégrales radiales :

$$R_{nlj,n'l'j'} = \int_0^\infty \left[G_{nlj}(r)\,G_{n'l'j'}(r) + F_{nlj}(r)\,F_{n'l'j}(r)\right]\frac{\mathrm{d}r}{r^3}\,.$$

Si on s'intéresse aux éléments diagonaux

$$O_j^{(2)} = \sum_{nl}\{\,b_{nl}(11)\,w_j^{(11)2}(nl\,;\,nl) + \\ + b_{nl}(13)\,w_j^{(13)2}(nl\,;\,nl) + b_{nl}(02)\,w_j^{(02)2}(nl\,;\,nl)\,\}$$

l'opérateur $w^{(02)2}(nl\,;\,nl)$ est proportionnel à l'opérateur $C^{(2)}$ qui est le seul présent dans un traitement non relativiste.

2) Traitement de la partie radiale des opérateurs. — Les constantes de structure hyperfine d'un niveau αJ de fonction d'onde $|\,\Psi>$ ont pour expression :

$$A_{\alpha J} \propto < \Psi \| H_M \| \Psi > \quad \text{et} \quad B_{\alpha J} \propto < \Psi \| H_Q \| \Psi > .$$

Ces deux grandeurs s'expriment comme des combinaisons linéaires d'éléments de matrice d'opérateurs $w^{(\kappa k)K}(nl\,;\,n'\,l')$ calculés entre fonctions d'onde non relativistes ; les coefficients x des combinaisons linéaires font intervenir les fonctions radiales relativistes. Dans le cas de XeI la partie angulaire décrite par les opérateurs $w^{(\kappa k)K}$ se calcule simplement à partir des fonctions d'onde en couplage intermédiaire, déterminées empiriquement par S. Liberman [2]. Ce traitement empirique tient compte explicitement des interactions de configurations proches $5\,p^5(6\,p+7\,p)$ et $5\,p^5(6\,s+5\,d)$, les interactions de configurations lointaines étant partiellement prises en charge par l'opérateur effectif $\alpha L(L+1)$. S. Liberman a traité les coefficients x comme des paramètres ajustables par une méthode de moindres carrés où les valeurs expérimentales sont $A_{\alpha J}$ et $B_{\alpha J}$.

Pour évaluer a priori la valeur des coefficients x nous avons déterminé les fonctions radiales relativistes F et G par la méthode du potentiel central paramétrique [1], dont nous rappelons les points fondamentaux.

Si on ne tient pas compte des interactions hyperfines,

et si on traite le terme de Breit comme une perturbation du premier ordre, l'hamiltonien de l'atome s'écrit :

$$H = H^0 + H^1$$

où H^0 est la somme d'hamiltoniens de Dirac mono-électroniques correspondant au potentiel $U(r)$ et

$$H^1 = -\sum_i \left(U(r_i) + \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Le potentiel $U(r)$ est une forme analytique dépendant d'un nombre réduit de paramètres θ_k ; ceux-ci sont obtenus en minimisant soit l'énergie totale du niveau fondamental, soit l'écart quadratique moyen entre les énergies observées et calculées au premier ordre d'un petit nombre de niveaux choisis dans le spectre.

Dans le cas de XeI, c'est la première option que nous avons retenue, car il y a très peu de niveaux en couplage *jj* pur dans ce spectre. L'expression $U(r)$ dépend de cinq paramètres : un par couche du cœur de nombre quantique n.

Nous donnons dans le tableau I la valeur de l'énergie totale E_T du niveau fondamental, ainsi que la contribution E_B des interactions magnétiques au terme de Breit. Nos résultats sont en accord avec ceux de J. B. Mann et W. R. Johnson obtenus par la méthode de Hartree-Fock-Dirac [8].

TABLEAU I

Energie totale et terme de Breit (Hartree) du niveau fondamental de XeI

		[8]
E_T	− 7 447.089	− 7 446.899
E_B	6.438	6.440

II. **Structure hyperfine dipolaire magnétique du xénon 129.** — L'isotope du xénon de nombre de masse 129 possède un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ et un moment magnétique nucléaire :

$$\mu_N = -0{,}772\,55 \pm 0{,}000\,02$$

(en magnétons nucléaires).

Nous donnons dans le tableau II les valeurs des paramètres de structure hyperfine de ^{129}XeI, obtenues par notre calcul à priori AP, ainsi que celles TE_1 résultant du traitement empirique de S. Liberman [3]. Il y a trois paramètres par orbitale et des paramètres supplémentaires correspondant à l'interaction entre les configurations $5p^5(6p + 7p)$ d'une part et $5p^5(6s + 5d)$ d'autre part. Nous avons vérifié que les paramètres correspondant aux opérateurs

$$w^{(11)1}(6p, 7p) \quad \text{et} \quad w^{(12)1}(6s, 5d)$$

ont une valeur négligeable ; nous ne les avons donc pas mentionnés.

Dans son étude empirique S. Liberman avait fixé à zéro les paramètres a_{np}, pour lesquels les écarts-types étaient nettement plus grands que $|a_{np}|$, ainsi que les paramètres relatifs à l'électron 5 d. Par ailleurs, il avait égalé pour les différentes orbitales *np* les rapports des paramètres analogues de structure hyperfine aux rapports ζ_{np} correspondants.

La valeur obtenue a priori pour le paramètre a_{5p} n'étant pas négligeable, nous avons effectué une étude empirique TE_2 analogue à TE_1 mais fixant ce paramètre à la valeur obtenue a priori. Cette valeur n'est qu'une valeur approchée qui ne tient pas compte des interactions de configurations, et la comparaison de TE_1 à TE_2 permet de juger de l'influence dans une étude empirique du paramètre a_{5p} sur les autres

TABLEAU II

Paramètres de structure hyperfine magnétique de ^{129}XeI (mK)

	AP	TE_1		TE_2	
		$5p^5(6p + 7p)$	$5p^5(6s + 5d)$	$5p^5(6p + 7p)$	$5p^5(6s + 5d)$
a_{5p}	14,81	0	0	14,81	14,81
b_{5p}	− 120,96	− 119,0 ± 0,6	− 117,7 ± 2,7	− 124,91 ± 0,99	− 123,77 ± 2,82
c_{5p}	− 163,02	− 183,6 ± 1,2	− 166,0 ± 6	− 174,53 ± 2,18	− 158,21 ± 6,40
a_{6p}	0,56	0		0,76	
b_{6p}	− 6,53	− 6,08		− 6,37	
c_{6p}	− 8,29	− 9,4		− 8,90	
a_{7p}	0,18	0		0,19	
b_{7p}	− 2,26	− 1,5		− 1,60	
c_{7p}	− 2,84	− 2,35		− 2,23	
$a_{6p,7p}$	0,32	0		0,38	
$b_{6p,7p}$	− 3,84	− 3,03		− 3,19	
$c_{6p,7p}$	− 4,85	− 4,7		− 4,45	
a_{6s}	− 125,72		− 155,2 ± 8		− 152,98 ± 8,31
a_{5d}	0,04		0		
b_{5d}	− 0,65		0		
c_{5d}	− 0,74		0		
EQM		0,71	3,34	1,21	3,47

paramètres. Les résultats TE_1 et TE_2 sont voisins ; l'accord entre les valeurs des paramètres b_{5p} ou a_{6s} est bon. Par contre, la dispersion des valeurs du paramètre c_{5p} est plus importante, les valeurs TE_2 étant nettement inférieures aux valeurs TE_1.

L'accord entre les résultats AP et TE est satisfaisant. La valeur AP du paramètre b_{5p} est intermédiaire entre TE_1 et TE_2, aussi bien pour les configurations paires qu'impaires. La valeur AP du paramètre c_{5p} est comprise entre les valeurs TE_1 et TE_2 obtenues dans l'étude des configurations impaires, mais est inférieure à celles des configurations paires. La différence entre les valeurs c_{5p} obtenues dans l'étude des configurations paires et impaires montre l'influence sur ce paramètre des interactions de configurations lointaines dues à des excitations de l'électron externe.

Le calcul AP conduit à une valeur trop faible de a_{6s}. Notons que ce paramètre est sensible au choix du potentiel central, les valeurs que nous avons obtenues étant comprises entre − 125,7 et − 138,8 mK. De plus, l'étude empirique des configurations $5p^5(6s + 5d)$ conduit à un écart quadratique moyen de 73 cm^{-1}, donc à une détermination moins précise des paramètres des configurations impaires que de ceux des configurations paires. L'importance de l'écart entre les valeurs TE et AP du paramètre a_{6s} montre que les interactions de configurations lointaines ont une influence notable sur ce paramètre. A titre d'exemple nous avons évalué au second ordre la contribution au paramètre a_{6s} des excitations $5p^5\,6s \rightarrow 5p^5\,ns$ et $5p^5\,6s \rightarrow ns^{-1}\,5p^5\,6s\,n's$; la valeur obtenue − 9,1 mK confirme l'importance des interactions de configurations.

Dans le tableau III nous donnons la valeur du rapport c_{5p}/b_{5p} qui est égal à 1 dans le cas classique. Un traitement relativiste approché [9] conduit à la valeur 1,22. Nous constatons que les valeurs TE_2 et AP sont voisines aussi bien pour les configurations paires qu'impaires.

Le rapport a_{5p}/b_{5p} est nul dans le cas classique et vaut − 0,04 dans le traitement relativiste approché [9], valeur nettement inférieure à la valeur AP − 0,12. Les approximations faites par Casimir pour évaluer les intégrales $P_{nlj,n'l'j'}$ conduisent donc dans le cas du xénon à une sous-estimation de ce rapport.

Notre traitement a priori de la structure hyperfine de ^{129}Xe permet donc de mettre en évidence de façon quantitative l'importance des effets relativistes mais ne permet pas de traiter les effets des interactions de configurations lointaines. Les paramètres que nous avons déterminés interprètent de façon très satisfaisante les constantes de structure hyperfine mesurées pour les niveaux de ^{129}XeI ; l'accord est de quelques pour cent.

III. **Structure hyperfine quadrupolaire électrique du xénon 131.** — L'isotope ^{131}Xe possède un spin nucléaire $I = \frac{3}{2}$ et un moment quadrupolaire

$$Q = 0{,}120 \pm 0{,}012\ \text{b}\,.$$

La structure dipolaire magnétique de cet isotope est déduite de l'étude de ^{129}Xe et de la valeur précise du rapport des moments magnétiques μ_{129}/μ_{131} ; ceci permet d'accéder aux valeurs expérimentales des constantes quadrupolaires électriques $B_{\alpha J}$ de plusieurs niveaux. La précision sur les constantes $B_{\alpha J}$ est par conséquent moins bonne que celle sur les constantes dipolaires magnétiques $A_{\alpha J}$, ce qui rend plus délicate une étude empirique de la structure quadrupolaire électrique. Nous avons repris l'étude empirique effectuée par S. Liberman [4] en améliorant ses résultats.

Nous donnons dans le tableau IV les valeurs des paramètres de structure hyperfine quadrupolaire électrique correspondant aux configurations $5p^5(6p+7p)$ et $5p^5(6s + 5d)$ obtenues dans notre traitement à priori AP et dans l'étude empirique TE. Nous avons vérifié que le paramètre associé à l'opérateur

$$w^{(12)2}(6\,p,\,7\,p)$$

a une valeur négligeable. Dans le traitement TE les paramètres de l'électron 5 d sont fixés à zéro et comme dans l'étude précédente les rapports $b_{np}^{(\kappa k)}/b_{5p}^{(\kappa k)}$ sont égalés à ξ_{np}/ξ_{5p}.

L'étude empirique des configurations $5p^5(6s + 5d)$ est assez délicate étant donné le nombre réduit de résultats expérimentaux concernant la configuration $5p^5\,5d$ et les incertitudes de ces mesures. Ceci se traduit par un écart quadratique moyen élevé dans l'étude des configurations impaires.

Le calcul AP montre la faible valeur des constantes de l'électron 5 d. Le paramètre $b_{5p}(11)$ se fixe mal dans l'étude TE et prend des valeurs différentes pour les configurations paires et impaires. Si on introduit deux paramètres $b_{5p}(11)$ différents pour les configurations $5p^5\,6s$ et $5p^5\,5d$, les paramètres se fixent mieux ; le paramètre de la configuration $5p^5\,5d$ prend une valeur nettement plus grande, tandis que celui de la configuration $5p^5\,6s$ se rapproche de la valeur obtenue pour les configurations paires. Ceci

TABLEAU III

Rapports c_{5p}/b_{5p} *et* a_{5p}/b_{5p}

	Expressions littérales classique	relativiste	AP	TE_1		TE_2	
				$5p^5(6p + 7p)$	$5p^5(6s + 5d)$	$5p^5(6p + 7p)$	$5p^5(6s + 5d)$
c_{5p}/b_{5p}	1	1,22	1,35	1,54	1,41	1,40	1,28
a_{5p}/b_{5p}	0	− 0,04	− 0,122	0	0	− 0,119	− 0,120

TABLEAU IV

Paramètres de structure hyperfine quadrupolaire de ^{131}XeI (mK)

	AP	TE			
		$5p^5(6p + 7p)$		$5p^5(6s + 5d)$	
$b_{5p}(11)$	0,330	0,458 ± 0,245	0,885 ± 0,293	5 d	0,983 ± 0,166
				6 s	0,586 ± 0,212
$b_{5p}(02)$	— 5,155	− 5,566 ± 0,361	− 6,090 ± 0,482		− 5,757 ± 0,311
$b_{6p}(11)$	0,013	0,023			
$b_{6p}(02)$	− 0,284	− 0,284			
$b_{7p}(11)$	0,004	0,006			
$b_{7p}(02)$	− 0,098	− 0,071			
$b_{6p,7p}(11)$	0,007	0,012			
$b_{6p,7p}(02)$	− 0,167	− 0,142			
$b_{5d}(11)$	− 0,000 8		0		0
$b_{5d}(13)$	0,001 5		0		0
$b_{5d}(02)$	0,031 4		0		0
$b_{5d,6s}(02)$	− 0,039 7		0		0
$b_{5d,6s}(12)$	0,097 1		0		0
EQM		0,077	0,297		0,183

est sans doute lié à l'incertitude expérimentale sur les constantes B_{zJ}.

Cette incertitude est peut-être aussi en partie responsable de l'écart entre les différentes valeurs empiriques du paramètre $b_{5p}(02)$; notons que l'introduction de deux paramètres $b_{5p}(11)$ différents dans l'étude des configurations impaires conduit pour le paramètre $b_{5p}(02)$ à une valeur plus proche de celle obtenue dans l'étude des configurations paires. Les interactions de configuration ont sans doute une influence non négligeable sur ce paramètre et en particulier les corrections de Sternheimer [6] pourraient peut-être rendre compte partiellement des écarts entre les différentes valeurs empiriques et à priori du paramètre $b_{5p}(02)$.

Nous donnons dans le tableau V les valeurs des constantes $B(^2P_{3/2})$ du cœur $5p^5$. Les résultats TE sont en accord avec ceux d'autres auteurs [10], [11] et avec ceux de AP ; ils diffèrent peu selon les configurations étudiées.

TABLEAU V

Constante $B(^2P_{3/2})$ *du cœur* $5p^5$ *de* ^{131}XeI (mK)

	AP	TE		[10]	[11]
		$5p^5(6p + 7p)$	$5p^5(6s + 5d)$		
$B(^2P_{3/2})$	7,44	8,0 ± 0,5	8,3 ± 0,5	8,42	8,3

Le tableau VI présente la valeur du rapport $b_{5p}(11)/b_{5p}(02)$; les calculs TE et AP donnent des résultats nettement supérieurs à la valeur du traitement relativiste approché [9]. L'écart entre les valeurs correspondant aux configurations paires et impaires est lié à l'incertitude de la détermination de $b_{5p}(11)$ à partir des résultats expérimentaux, ainsi qu'aux interactions de configurations lointaines, qui là aussi sont importantes ; par exemple, nous avons évalué à 0,038 mK la contribution apportée au paramètre $b_{5p}(11)$ par les excitations $5p^5\,nl \rightarrow 5p^4\,nl\,6p$.

L'étude à priori des paramètres de structure quadrupolaire électrique permet de montrer de façon précise l'importance des effets relativistes ; à côté de ceux-ci les effets des interactions de configurations lointaines ne sont pas négligeables ; leur étude approfondie permettrait d'atteindre avec une meilleure précision le moment quadrupolaire électrique du noyau.

Conclusion. — L'étude a priori de la structure hyperfine des isotopes 129 et 131 de XeI conduit à des résultats en bon accord avec l'étude empirique de S. Liberman. La méthode de détermination des fonctions d'onde relativistes déjà utilisée avec succès dans l'étude de CsI peut donc s'étendre aux spectres à plusieurs électrons optiques. Notre traitement des

TABLEAU VI

Rapport $b_{5p}(11)/b_{5p}(02)$

	Expressions littérales		AP	TE	
	classique	relativiste		$5p^5(6p + 7p)$	$5p^5(6s + 5d)$
$b_{5p}(11)/b_{5p}(02)$	0	− 0,038	− 0,064	− 0,082	− 0,102

structures hyperfines permet de distinguer les effets relativistes de ceux des corrélations, et d'évaluer de façon approximative l'importance de ces derniers. L'étude quantitative des interactions de configurations lointaines soulève de nombreuses difficultés théoriques mais serait souhaitable.

Bibliographie

[1] Koenig (E.), *Physica* (à paraître).
[2] Liberman (S.), *J. Physique*, 1969, **30,** 53.
[3] Liberman (S.), Thèse, Orsay, 1971.
[4] Liberman (S.), *J. Physique*, 1971, **32,** 867.
[5] Sandars (P. G. H.), Beck (J.), *Proc. Roy. Soc.*, 1965, **A 289,** 97.
[6] Armstrong (L. J.), Theory of the hyperfine structure of free atoms, Wiley-Interscience, New York, 1971.
[7] Feneuille (S.), *J. Physique*, 1967, **28,** 61.
[8] Mann (J. B.), Johnson (W. R.), *Phys. Rev.*, 1971, **A 4,** 41.
[9] Kopfermann (H.), Nuclear Moments, Academic Press, 1958.
[10] Faust (W. L.), McDermott (M. N.), *Phys. Rev.*, 1961, **123,** 198.
[11] Bohr (A.), Koch (J.), Rasmussen (E.), *Arkiv för Fys.*, 1952, **B 4-29,** 455.

ANNEXE IV

Physica 70 (1973) 175–189 © *North-Holland Publishing Co.*

ETUDE DE LA TRANSITION "INTERDITE" $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ DE LA CONFIGURATION np^5 DANS LE BROME ET L'IODE PAR SPECTROMETRIE DE FOURIER

E. LUC-KOENIG, C. MORILLON et J. VERGÈS

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, 91405, Orsay, France

Reçu le 22 Mai 1973

Résumé

La transition $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de la configuration np^5, interdite en émission dipolaire électrique a été observée par spectrométrie de Fourier, dans le brome à 3685,15 cm^{-1} et dans l'iode à 7602,98 cm^{-1}. La structure hyperfine des raies observées a permis de déterminer avec précision les constantes $A(^2P_{1/2})$ de ^{127}I, ^{79}Br et ^{81}Br. On rend compte de la grande valeur de cette constante, par les effets relativistes.

Synopsis

In this paper, the spontaneous emission of atomic bromine and iodine was experimentally investigated by Fourier transform spectrometry. The $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ transitions inside the np^5 configuration, which are forbidden with respect to electric dipole radiation, are observed at $\sigma = 3685.15\ cm^{-1}$ for bromine and at $\sigma = 7602.98\ cm^{-1}$ for iodine. The study of the hyperfine structure (hfs) of these lines allowed the precise determination of the hfs constants $A(^2P_{1/2})$ of ^{79}Br, ^{81}Br and ^{127}I. It is shown that the relativistic effects have a strong influence and give a qualitative interpretation of the rather large values of the $A(^2P_{1/2})$ constants.

1. *Introduction.* Plusieurs transitions radiatives ont déjà été observées dans le visible entre niveaux d'un même multiplet fondamental donnant lieu à l'émission spontanée de rayonnement dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique[1]). Bien que les probabilités de transition dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique soient extrêmement faibles (respectivement 10^{+5} et 10^{+7} fois plus faibles que pour le rayonnement dipolaire électrique environ), ces rayonnements deviennent observables lorsque le niveau excité de la transition est métastable relativement au caractère dipolaire électrique. Il faut noter également que plus l'atome est lourd, moins les probabilités de transition dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique sont faibles. Ceci est dû aux effets relativistes dont on sait l'importance croissante avec le numéro atomique des éléments.

L'intensité de ces raies est souvent faible, mais peut varier dans d'importantes proportions suivant les conditions d'excitation. Dans l'infrarouge, entre 1 et 3,5 μm la puissance émise est plus faible que dans le visible, toutes choses égales par ailleurs (population du niveau supérieur et force de raie) proportionnellement à la puissance 4ème du nombre d'ondes pour le rayonnement dipolaire magnétique, et à la puissance 6ème pour le rayonnement quadrupolaire électrique. D'autre part les récepteurs ont une détectivité beaucoup plus faible que les photomultiplicateurs ou les plaques photographiques utilisés dans le visible. Pourtant dès 1968, l'un de nous[2]) observait une raie forte dans le spectre de l'iode à 7603 cm^{-1} et l'identifiait comme étant due à la transition "interdite" $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de la configuration fondamentale $5p^5$. Cette raie déjà observée en 1954 n'avait pas été classée[3]).

Dans plusieurs éléments les transitions théoriquement observables entre les niveaux métastables du multiplet fondamental se trouvent dans l'infrarouge. Les progrès réalisés ces dernières années dans l'analyse des spectres d'émission infrarouge grâce à la méthode de spectrométrie par transformation de Fourier nous permettent d'étudier dans de bonnes conditions de rapport signal sur bruit, et avec des pouvoirs de résolution jamais atteints dans cette région, ces rayonnements dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique.

Nous présentons ici l'étude de la raie $np^5\ ^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de l'iode I et du brome I.

2. *Méthodes expérimentales.* 2.1. Spectrométrie par transformation de Fourier. L'emploi de la spectrométrie de Fourier pour les problèmes à haute résolution entre 1 et 3,5 μm s'est généralisé au Laboratoire Aimé Cotton depuis quelques années[5]). Les interféromètres utilisés permettent d'atteindre couramment une différence de marche de 2 m, soit une limite de résolution instrumentale comprise entre $2{,}5 \times 10^{-3}$ et 5×10^{-3} cm^{-1} suivant l'apodisation effectuée sur la fonction d'appareil. La rapidité du déplacement autorise des durées d'enregistrement de quelques heures seulement pour obtenir, avec une résolution maximale, l'interférogramme d'une tranche spectrale de plusieurs milliers de cm^{-1}.

En ce qui concerne les calculs du spectre sur ordinateur[5]) des progrès importants ont permis de réduire considérablement leur durée. Par exemple la durée du calcul de la transformation de Fourier d'un interférogramme de 10^6 points, donnant un spectre échantillonné de 10^6 points également est de 3 min 57 s sur un ordinateur IBM 370/165[6]) ce qui devient presque négligeable devant le temps total nécessaire à l'ensemble des opérations effectuées pour obtenir le spectre à partir de l'interférogramme. Les enregistrements du spectre de l'iode ont été effectués en 5 heures pour une bande spectrale comprise entre 1,10 et 1,50 μm. La différence de marche maximale était de 78 cm, soit une limite de résolution instrumentale de $6{,}40 \times 10^{-3}$ cm^{-1}, pour une fonction d'appareil non apodisée. La raie étudiée est représentée sur la fig. 1. Le tracé du spectre a été fait sans apodisation; le fait qu'aucune ondulation ne soit visible aux pieds des raies montre que la largeur

d'une composante émise par la source est supérieure à la largeur instrumentale. La raie du spectre du brome est représentée sur la fig. 4. Elle a été obtenue à partir d'un interférogramme effectué en 8 heures pour une bande spectrale comprise entre 2,5 et 3,3 μm. La différence de marche maximale de cet interférogramme est de 110 cm d'où une limite de résolution instrumentale de $4{,}5 \times 10^{-3}$ cm^{-1} sans apodisation, ce qui est inférieur à la largeur de raie émise par la source.

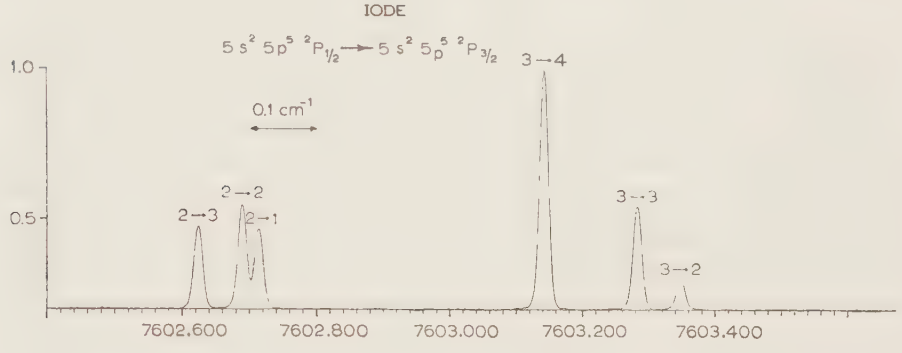


Fig. 1. Iode 127. Structure hyperfine de la transition $5s^25p^5\ ^2P_{1/2} \rightarrow 5s^25p^5\ ^2P_{3/2}$. En abscisse les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1}. La largeur d'une composante est d'environ 0,015 cm^{-1}. La largeur instrumentale est de l'ordre de 0,006 cm^{-1}.

Avec l'avantage multiplex de la méthode de spectrométrie par transformation de Fourier, les interférogrammes obtenus pour l'iode et pour le brome fournissent des renseignements qui ne se limitent pas aux 2 structures étudiées ici. Toutes les raies d'émission dipolaire électrique sont en cours d'étude et permettront d'établir la liste de raies infrarouges observables, d'améliorer la classification, d'effectuer des études de structure hyperfine.

2.2. Les sources. Les sources utilisées sont analogues à des tubes sans électrodes, excités par un champ haute fréquence fourni par un magnétron à 2450 MHz soit dans une cavité, soit par une antenne. Ces sources sont constituées d'un tube en silice relié d'une part à un banc de pompage, d'autre part à une réserve contenant l'élement à étudier et dont on peut faire varier la température. L'ensemble de ces 2 dispositifs permet de faire varier la pression de vapeur jusqu'à obtenir les conditions optimales pour l'observation des transitions étudiées. L'intensité des raies étudiées semble favorisée par des pressions de vapeur assez élevées (quelques mm de Hg)[7]) et par des sections de tube importantes à l'endroit où se produit la décharge, ce qui signifierait que le dépeuplement se fait surtout au niveau des parois. D'autres facteurs dont le rôle est difficile à définir rigoureusement, en particulier ceux qui concernent le processus de peuplement du niveau métastable,

doivent avoir un effet important. C'est de façon empirique que les conditions d'excitation donnant des raies intenses et fines ont été déterminées. En ce qui concerne la largeur des raies la contribution principale est due à la largeur Doppler qu'on peut estimer à 0,010 cm^{-1} pour la raie de l'iode à 7603 cm^{-1}, et à 0,006 cm^{-1} pour la raie du brome à 3685 cm^{-1}. L'intérêt d'observer des structures dans l'infrarouge aussi lointain que possible réside essentiellement dans la réduction de cette largeur Doppler. L'iode naturel, qui ne contient qu'un seul isotope de masse atomique 127, a été utilisé. On a pu faire varier la pression de vapeur dans la source entre quelques mm et 10^{-2} mm de Hg, en variant la température de la réserve entre 25°C et −15°C. Les enregistrements les meilleurs ont été obtenus à une pression de 1 mm de Hg, les raies ont alors une largeur de l'ordre de 0,015 cm^{-1}.

En cours de fonctionnement, les tubes sans électrodes, scellés, utilisés ordinairement fonctionnent avec des pressions difficiles à apprécier. Les enregistrements obtenus avec ces tubes donnent un signal plus intense, mais les raies ont alors une largeur de l'ordre de 25×10^{-3} cm^{-1}.

Le brome naturel a été utilisé. Il contient 2 isotopes, l'un de masse atomique 79, dont l'abondance est de 51 %, l'autre de masse atomique 81, dont l'abondance est de 49 %. Au voisinage de 0°C, la tension de vapeur saturante du brome étant trop élevée cette pression a été réduite par pompage jusqu'à quelques mm de Hg. Des raies fines dont la largeur enregistrée est de l'ordre de 8×10^{-3} cm^{-1} ont ainsi été obtenues.

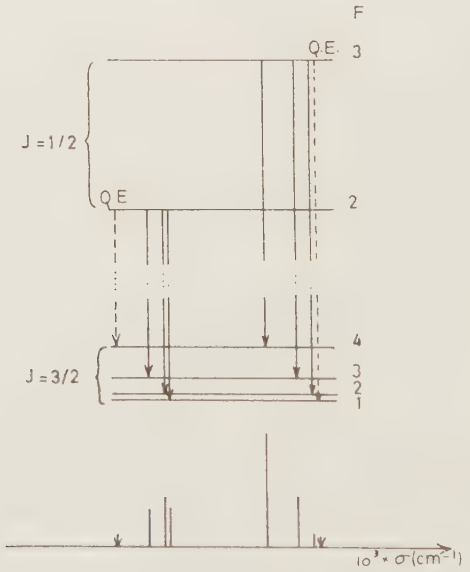


Fig. 2. Iode 127. Spin nucléaire: $I = 5/2$. Schéma des niveaux de la transition $5s^2 5p^5\ ^2P_{1/2} \rightarrow 5s^2 5p^5\ ^2P_{3/2}$. Les transitions de type purement quadrupolaire électrique sont indiquées par une ligne discontinue et leurs positions en nombres d'ondes indiquées par des flèches sur l'axe situé en bas de la figure.

3. *Résultats expérimentaux.* 3.1. L'iode. La raie d'émission spontanée correspondant à la transition $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de la configuration fondamentale $5s^25p^5$ est une des raies les plus intenses du spectre infrarouge de l'iode. Le rapport signal sur bruit obtenu est supérieur à 400 et la largeur enregistrée d'une composante simple de structure hyperfine est inférieure à 15×10^{-3} cm^{-1}. Le spin nucléaire de l'iode de masse atomique 127 est $I = 5/2$. La structure totale s'étend sur environ 0,800 cm^{-1}. L'interprétation de cette structure est indiquée sur l'enregistrement (fig. 1) et sur le schéma (fig. 2).

Cette transition $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ peut donner lieu simultanément à un rayonnement dipolaire magnétique et à un rayonnement quadrupolaire électrique; toutes les transitions hyperfines observées sur la fig. 1 peuvent être dues à ces deux types de rayonnement. Le tableau I compare les intensités théoriques pour l'émission dipolaire magnétique, aux intensités relatives expérimentales. Aux incertitudes de mesure près, elles sont égales ce qui permet de penser que le rayonnement quadrupolaire électrique est très faible et que nous pouvons avec une bonne approximation attribuer ces transitions hyperfines au rayonnement dipolaire magnétique.

TABLEAU I

Iode: $I = 5/2$ transition $^2P_{1/2}$–$^2P_{3/2}$. Comparaison des intensités relatives expérimentales, aux intensités relatives théoriques en émission dipolaire magnétique

$J = 1/2$	$J = 3/2$	I_{exp}	I_{th}
$F = 3$	$F = 4$	100	100
$F = 3$	$F = 3$	43,3 ± 0,5	43,2
$F = 3$	$F = 2$	12,6 ± 0,5	12,3
$F = 2$	$F = 3$	34,6 ± 0,5	34,6
$F = 2$	$F = 2$	43,5 ± 0,5	43,2
$F = 2$	$F = 1$	33,4 ± 0,5	33,3

Toutefois, certains interférogrammes, obtenus dans des conditions de pression plus élevée nous ont permis de détecter la composante $F = 2 \rightarrow F = 4$, purement quadrupolaire électrique. Sur la fig. 3 la trace supérieure, qui est amplifiée 15 fois par rapport à la trace inférieure, montre cette petite composante vers les faibles nombres d'ondes. La composante $F = 3 \rightarrow F = 1$ qui serait située vers les grands nombres d'ondes n'est pas visible car la distance entre $F = 3 \rightarrow F = 2$ et $F = 3 \rightarrow F = 1$ est de 24×10^{-3} cm^{-1}, ce qui est l'ordre de grandeur de la largeur des composantes sur cet enregistrement. L'augmentation de la largeur des raies entre la fig. 1 et la fig. 3 est due à l'effet de pression. Expérimentalement l'intensité de la

TABLEAU II

A_m: Probabilités de transition dipolaire magnétique. A_Q: Probabilités de transition quadrupolaire électrique, réf. 8

Spectre	Configuration	A_m (s^{-1})	A_Q (s^{-1})
Br I	$4p^5$	0,89	$0,83 \times 10^{-3}$
Kr II	$4p^5$	2,8	$3,0 \times 10^{-3}$
Rb III	$4p^5$	7,2	$9,4 \times 10^{-3}$
I	$5p^5$	7,8	55×10^{-3}
Xe II	$5p^5$	21	170×10^{-3}
Cs III	$5p^5$	48	450×10^{-3}

composante $F = 2 \rightarrow F = 4$ par rapport à la plus grande des composantes $F = 3 \rightarrow F = 4$ est de 3,5 pour 1000 environ.

Ceci est en accord avec les calculs effectués par Garstang[8]) sur les probabilités de transitions dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique, dont les valeurs sont portées dans le tableau II. Les écarts mesurés entre les différentes composantes permettent de déterminer les distances entre les sous-niveaux hyperfins des niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$. Les résultats sont présentés dans le tableau III ainsi que les valeurs obtenues pour les constantes d'interaction $A_{1/2}$, $A_{3/2}$ et $B_{3/2}$; en outre les valeurs de $A_{3/2}$ et $B_{3/2}$ sont comparées aux mesures beaucoup plus précises

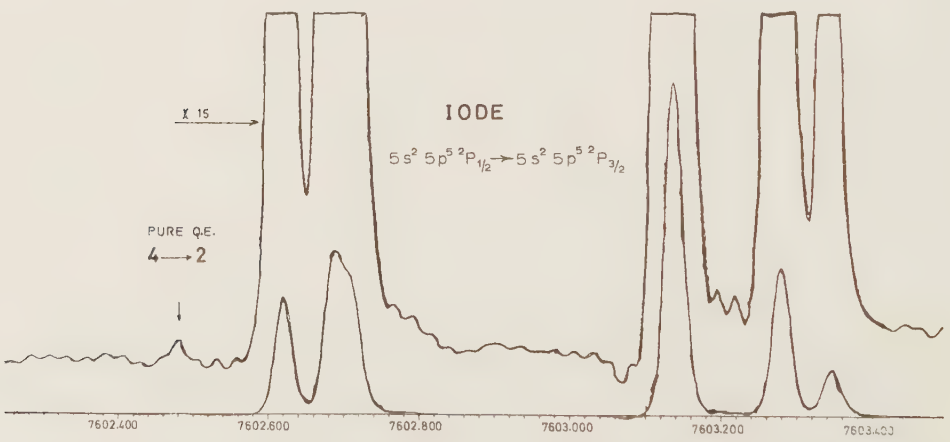


Fig. 3. Structure hyperfine de la transition $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de l'iode, faisant apparaître la composante de type purement quadrupolaire électrique $^2P_{1/2}$ $F=2 \rightarrow {}^2P_{3/2}$ $F=4$. Le bruit présent dans l'enregistrement se manifeste par la présence d'ondulations au voisinage des raies intenses et est caractéristique de la méthode de spectrométrie par T.F. Le rapport signal sur bruit pour cette composante peut être estimé à 2.

TABLEAU III

Iode: $I = 5/2$ — Isotope de masse atomique 127.
(Dans la réf. 9 les grandeurs étant exprimées en MHz, nous avons utilisé pour la transformation en cm^{-1}: $c = 299792456{,}2$ m/s

^{127}I	Ecarts hyperfins ($\times 10^{-3}$ cm^{-1})		Constantes d'interaction ($\times 10^{-3}$ cm^{-1})	
	Présent travail	Réf. 9	Présent travail	Réf. 9
$^2P_{1/2}$ $F=3-F=2$	$659{,}2_4 \pm 0{,}3$		$A_{1/2} = 219{,}7_5 \pm 0{,}1$	
$^2P_{3/2}$ $F=4-F=3$	$140{,}9_2 \pm 0{,}3$	$140{,}96992 \pm 0{,}0005$	$A_{3/2} = 27{,}59 \pm 0{,}05$	$27{,}59459 \pm 0{,}0001$
$F=3-F=2$	$65{,}6_0 \pm 0{,}3$	$65{,}57483 \pm 0{,}0003$	$B_{3/2} = 38{,}18 \pm 0{,}1$	$38{,}23832 \pm 0{,}0003$
$F=2-F=1$	$24{,}6_4 \pm 0{,}3$	$24{,}60008 \pm 0{,}0003$	$C_{3/2} \equiv 0$	$0{,}0000817 \pm 0{,}00001$

TABLEAU V

Brome: $I = 3/2$ — Isotopes de masses atomiques 79 et 81.
(Dans la réf. 14 les grandeurs étant exprimées en Hz, nous avons utilisé pour la transformation en cm^{-1}: $c = 299792456{,}2$ m/s)

^{79}Br	Ecarts hyperfins ($\times 10^{-3}$ cm^{-1})		Constantes d'interaction ($\times 10^{-3}$ cm^{-1})	
	Présent travail	Réf. 14	Présent travail	Réf. 14
$^2P_{1/2}$ $F=2-F=1$	$356{,}0 \pm 0{,}3$		$A^{79}_{1/2} = 178{,}0 \pm 0{,}1$	
$^2P_{3/2}$ $F=3-F=2$	$75{,}6 \pm 0{,}3$	75,704227 (3)	$A^{79}_{3/2} = 29{,}49 \pm 0{,}1$	29,514077 (2)
$F=2-F=1$	$71{,}8 \pm 0{,}3$	71,866344 (3)	$B^{79}_{3/2} = -12{,}83 \pm 0{,}1$	−12,838309 (8)
$F=1-F=0$	$42{,}3 \pm 0{,}3$	42,352667 (15)	$C^{79}_{3/2} \equiv 0$	0,0000129 (3)
^{81}Br	Présent travail	Réf. 14	Présent travail	Réf. 14
$^2P_{1/2}$ $F=2-F=1$	$383{,}4 \pm 0{,}3$		$A^{81}_{3/2} = 191{,}7 \pm 0{,}1$	
$^2P_{3/2}$ $F=3-F=2$	$84{,}65 \pm 0{,}3$	84,718328 (3)	$A^{81}_{3/2} = 31{,}79 \pm 0{,}1$	31,814282 (2)
$F=2-F=1$	$74{,}30 \pm 0{,}3$	74,353231 (3)	$B^{81}_{3/2} = -10{,}72 \pm 0{,}1$	−10,724896 (8)
$F=1-F=0$	$42{,}51 \pm 0{,}3$	42,539547 (15)	$C^{81}_{3/2} \equiv 0$	0.0000143 (3)

effectuées par résonance magnétique[9]). Nous n'avons pas évalué la constante $C_{3,2}$ correspondant au moment octupolaire magnétique du noyau compte tenu de sa petitesse (tableau IV) et de la précision de nos mesures. Le nombre d'ondes dans le vide du centre de gravité de la structure, qui donne l'écart entre les niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ est à 7602,977 cm^{-1}. Cette valeur est inférieure de 0,180 cm^{-1} à la valeur donnée par Minnhagen[10]).

Notre mesure absolue de nombre d'ondes dans le vide est faite par comparaison à la raie du ^{136}Xe I dont le nombre d'ondes vaut 2850,642 cm^{-1}, qui a été elle-même comparée directement à la raie étalon de longueur du krypton sur un interféromètre du même type[11,12]).

L'erreur commise sur la mesure absolue du nombre d'ondes dans le vide est certainement inférieure à 0,003 cm^{-1} soit une incertitude relative de l'ordre de 2×10^{-6}.

Une intense émission stimulée due à cette transition a été obtenue par photodissociation des molécules CF_3I et C_3F_7I. L'effet laser a été obtenu pour 3 des composantes de structure hyperfine de cette raie; mais l'écart hyperfin du niveau $^2P_{1/2}$ restait inconnu[4]).

3.2. Le brome. La transition $^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ de la configuration fondamentale $4p^5$ de Br I donne lieu à l'émission spontanée d'une raie dont l'intensité est comparable à l'intensité moyenne des raies de caractère dipolaire électrique du spectre infrarouge. De plus elle se situe à 3685 cm^{-1}, dans une région où l'absorption par l'eau atmosphérique est particulièrement forte. Toutefois, cette raie est observable avec l'interféromètre dans l'air, car elle se trouve très exactement située entre deux raies de l'eau, comme on peut le constater sur la fig. 4 où sont superposés le spectre d'absorption de l'eau et le spectre d'émission du brome obtenus dans les mêmes conditions d'enregistrement. Seules les composantes situées vers les faibles nombres d'ondes sont légèrement absorbées. Humphreys et Paul[13]) ont observé une raie à une longueur d'onde voisine et l'ont attribuée par erreur à la transition dipolaire électrique $4d\ ^4F_{3/2}$–$6p\ ^4P^0_{5/2}$. Comme pour la raie de l'iode cette transition peut donner lieu à l'émission spontanée de rayonnement mixte dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique. Ici encore l'importance du rayonnement quadrupolaire électrique doit être très faible devant celle du rayonnement

TABLEAU IV

	μ (Magnétons nucl.)	Q (barns)	Ω (nm-barns)	Réf.
^{79}Br	2,106	0,29	+0,116	14
^{81}Br	2,270	0,26	+0,129	14
^{127}I	2,808	−0,79	+0,18	9

dipolaire magnétique, mais d'une part l'influence de l'absorption par l'eau, et d'autre part la présence des 2 isotopes du brome naturel, ne nous permettent pas de le vérifier en effectuant une comparaison théorie–expérience.

L'enregistrement présenté dans la fig. 4 montre la présence de 2 structures hyperfines, chacune correspondant à un isotope du brome naturel. Ces 2 isotopes ont le même spin nucleaire $I = 3/2$ mais les valeurs des moments nucléaires varient légèrement de l'un à l'autre comme le montre le tableau IV.

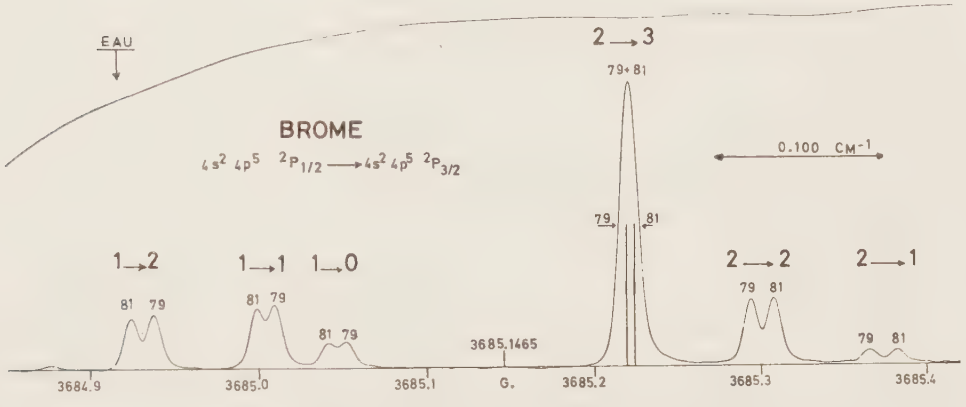


Fig. 4. Brome naturel contenant 2 isotopes de masses atomiques 79 et 81. Transition $4s^24p^5\ ^2P_{1/2} \rightarrow 4s^24p^5\ ^2P_{3/2}$. La largeur d'une composante est d'environ 0,008 cm^{-1}. La largeur instrumentale est de l'ordre de 0,0045 cm^{-1}. La trace supérieure montre l'absorption par la vapeur d'eau. En abscisse les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1}.

Les différences d'intensité observées entre les composantes identiques des 2 isotopes ne sont pas dues uniquement aux abondances différentes; une légère dissymétrie de la fonction d'appareil d'une part, et la raie d'absorption de l'eau d'autre part perturbent fortement les intensités. Les deux structures enchevêtrées doivent donc être interprétées comme l'indiquent la fig. 4 et le schéma de la fig. 5. Une raie faible vers les petits nombres d'ondes est visible sur quelques enregistrements. Il est sûr qu'il ne s'agit pas de la transition quadrupolaire électrique $F = 3 \rightarrow F = 1$ semblable à celle observée dans l'iode, car sa position est très différente de celle attendue. Il s'agit vraisemblablement d'une faible transition dipolaire électrique ($4d\ ^4F_{3/2}$–$6p\ ^4P^0_{5/2}$). Les écarts entre sous-niveaux hyperfins des 2 niveaux $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ sont présentés dans le tableau V ainsi que les valeurs des constantes d'interaction $A_{1/2}$, $A_{3/2}$ et $B_{3/2}$. Nous avons négligé la constante $C_{3/2}$ provenant du moment octupolaire, très faible[14]) et négligeable à la précision de nos mesures. Les mesures effectuées par résonance[14]) magnétique sur le niveau $^2P_{3/2}$ sont indiquées à titre de comparaison.

Le rapport des moments dipolaires magnétiques du noyau est égal à 0,92775, alors que le rapport des constantes $A^{79}\frac{1}{2}/A^{81}\frac{1}{2}$ vaut 0,9279 $\pm$ 0,005. Aucune anomalie de structure hyperfine n'est donc mise en évidence, compte tenu de la précision de nos mesures.

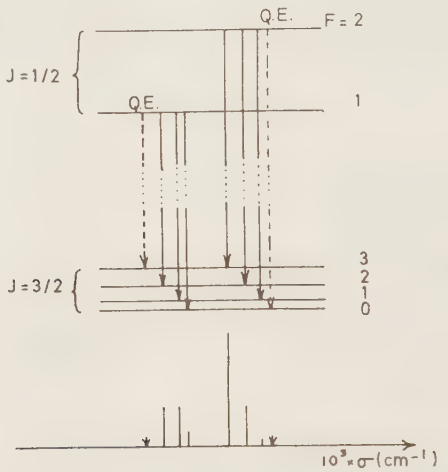


Fig. 5. Brome. Spin nucléaire: $I = 3/2$. Transition $4s^24p^5\ {}^2P_{1/2} \rightarrow 4s^24p^5\ {}^2P_{3/2}$. Schéma des sous-niveaux hyperfins. Les transitions de type purement quadrupolaire électrique, non observées expérimentalement, sont indiquées par des lignes discontinues et leurs positions en nombres d'ondes indiquées par des flèches sur l'axe situé en bas de la figure.

La détermination expérimentale des centres de gravité a été faite en utilisant les positions expérimentales des composantes et leurs intensités théoriques.

Le déplacement isotopique de masse normal est de $0{,}6 \times 10^{-3}$ cm^{-1}. La distance observée entre les centres de gravité des 2 structures de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1}, peut être attribuée à cet effet, compte tenu de la précision de nos mesures.

Le nombre d'ondes dans le vide du centre de gravité est à 3685,1465 cm^{-1} $\pm$ 0.003 cm^{-1}, ce qui est sensiblement différent de la valeur annoncée par Tech[15]), soit 3685,240 cm^{-1}.

4. *Interprétation théorique.* Dans l'hypothèse du champ central, si on néglige les effets relativistes et ceux des interactions de configurations, les constantes de structure hyperfine dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique des niveaux ^2P_j de la configuration p^5 ont pour expression:

$$A(^2P_{1/2}) = \tfrac{8}{3}a_p, \quad A(^2P_{3/2}) = \tfrac{8}{15}a_p \qquad \text{et} \qquad B(^2P_{3/2}) = -\tfrac{2}{5}b_p,$$

avec

$$a_p = \frac{2\beta\beta_N\mu_N}{I}\langle r^{-3}\rangle_p, \qquad b_p = e^2Q\langle r^{-3}\rangle_p,$$

β, β_N représentent le magnéton de Bohr et le magnéton nucléaire. I est le spin du noyau, μ_N (en unité β_N) son moment dipolaire magnétique, Q son moment quadrupolaire électrique.

TABLEAU VI

Valeurs du rapport $A(^2P_{1/2})/A(^2P_{3/2})$				
	Expérience	Valeurs théoriques		
		classique	relativiste approché	relativiste paramétrique
^{79}Br	6,026 ± 0,005	5	5,4	5,66
^{81}Br	6,024 ± 0,005	5	5,4	5,66
^{127}I	7,96 ± 0,01	5	6,13	7,04
^{129}Xe conf. paire	7,35 ± 0,13	5	6,19	6,43
conf. impaire	6,72 ± 0,52	5	6,19	6,43

Nous présentons dans le tableau VI les valeurs des rapports $A(^2P_{1/2})/A(^2P_{3/2})$ obtenues expérimentalement pour le brome, l'iode et à titre de comparaison pour le xénon[16,18]).

Les valeurs observées sont nettement supérieures à la valeur classique et croissent du brome à l'iode. Or les effets relativistes comme les interactions de configurations contribuent à modifier la valeur de ce rapport.

Dans un précédent article[17]) nous avons montré dans l'étude *a priori* de la structure hyperfine du xénon, comment il était possible d'étudier l'influence des effets relativistes. C'est la même méthode que nous avons utilisée ici. Nous en rappelons brièvement le principe.

Les états relativistes monoélectroniques sont représentés dans la théorie de Dirac par des spineurs à quatre composantes:

$$|nljm) = \begin{bmatrix} \frac{1}{r} G_{nlj}(r) \mid ljm\rangle \\ \\ \frac{i}{r} F_{nlj}(r) \mid ljm\rangle \end{bmatrix},$$

où $\bar{l} = 2j - l$; un état non relativiste ayant pour expression:

$$|nljm\rangle = (1/r)\, R_{nl}(r)\, |\bar{l}jm\rangle.$$

Les constantes de structure hyperfine des niveaux ^2P_j de la configuration p^5, ont pour expression

$$A_R(^2P_j) = \frac{2\beta_N\mu_N}{I} \frac{\varkappa}{j(j+1)} P_j, \qquad B_R(^2P_{3/2}) = -\tfrac{2}{5}e^2 Q R_{3/2},$$

où

$$\varkappa = (-1)^{l+j+1/2}\,(j + 1/2), \qquad P_j = \int_0^\infty \frac{G_{p_j} F_{p_{\bar{j}}}}{r^2}\, dr,$$

$$R_{3/2} = \int_0^\infty \frac{G^2_{p_{3/2}} + F^2_{p_{3/2}}}{r^3}\, dr.$$

A la limite non relativiste:

$$P_j \to \frac{\hbar}{2mc}(\varkappa + 1)\langle r^{-3}\rangle_p, \qquad R_{3/2} \to \langle r^{-3}\rangle_p.$$

Les fonctions radiales relativistes F_{nlj} et G_{nlj} nécessaires à une étude *a priori* sont déterminées par la méthode du potentiel central paramétrique[17]). Si on ne tient pas compte des interactions hyperfines et si on traite le terme de Breit comme une perturbation du premier ordre, l'hamiltonien de l'atome s'écrit $H = H^0 + H^1$; H^0 est la somme d'hamiltoniens de Dirac monoélectroniques $h_D(i)$ correspondant au potentiel central $U(r_i)$, et

$$H^1 = -\sum_i \left(U(r_i) + \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

La résolution de l'équation aux valeurs propres $(h_D - \varepsilon)\,|nljm) = 0$ permet d'obtenir numériquement les fonctions radiales F_{nlj} et G_{nlj}. Le potentiel $U(r)$ est décrit sous une forme analytique dépendant d'un petit nombre de paramètres θ_K; dans le cas présent ces paramètres sont obtenus en minimisant l'énergie totale du niveau fondamental calculée au 1er ordre. Dans le cas de l'iode par exemple nous avons introduit 5 paramètres θ_K, un par nombre quantique n des électrons du coeur.

Nous donnons dans le tableau VI les valeurs obtenues pour le rapport $A(^2P_{1/2})/A(^2P_{3/2})$ par cette méthode, ainsi que les valeurs obtenues dans un traitement relativiste approché[21]). Nous voyons que les effets relativistes permettent de rendre compte en grande partie du phénomène observé.

Pour être complet notre traitement devrait tenir compte des interactions de

Tableau VII

Etude du rapport $A(^2P_{1/2})/A(^2P_{3/2})$ pour le brome, réf. 19				
	HF	UHF	DHF	Exp
$A(^2P_{1/2})/\ A(^2P_{3/2})$	5	5,29	5,78	6,03

configurations. Puisque l'opérateur de structure hyperfine est la somme d'opérateurs monoélectroniques, le traitement au second ordre des interactions de configurations ne fait intervenir que des excitations monoélectroniques; pour être complet un tel traitement doit tenir compte de toutes les excitations possible, y compris des excitations vers des états du continuum. Les excitations $np \rightarrow n'p$ sont sans doute prépondérantes dans notre cas, et la majeure partie de leur effet ne modifie pas le rapport $A(^2P_{1/2})/A(^2P_{3/2})$. A titre indicatif nous donnons dans le tableau VII les résultats concernant le brome obtenus par Desclaux[19]), par un traitement Hartree–Fock (HF), Hartree-Fock avec polarisation du coeur (UHF) et Hartree-Fock relativiste (DHF). Nous voyons que les effets de polarisation du coeur ne modifient que peu ce rapport.

Dans le tableau VIII nous donnons les valeurs obtenues dans un calcul au premier ordre, pour les constantes de structure hyperfine de ^{127}I et ^{79}Br, ainsi que les valeurs calculées par Desclaux. Nous avons utilisé dans nos calculs les valeurs des moments dipolaires et quadrupolaires du noyau données par Fuller et Cohen[20]).

Les valeurs *a priori* sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales. Les effets relativistes permettent donc d'expliquer en grande partie la valeur élevée de la constante $A(^2P_{1/2})$. Un traitement complet des interactions de configurations serait souhaitable, mais est un peu prématuré dans l'état actuel de notre travail.

Tableau VIII

Constantes de structure hyperfine de ^{79}Br et ^{127}I (mK)					
	Exp	Potentiel paramétrique	Hartree – Fock HF	Hartree – Fock UHF	Hartree – Fock DHF
^{79}Br					
$A(^2P_{1/2})$	178,0 ± 0,1	191,3	141,0	153,8	166,3
$A(^2P_{3/2})$	29,49	33,77	28,19	29,05	28,78
$B(^2P_{3/2})$	−12,83	−14,02	−12,34	−13,84	−12,84
^{127}I					
$A(^2P_{1/2})$	219,7 ± 0,2	220,9			
$A(^2P_{3/2})$	27,59	31,37			
$B(^2P_{3/2})$	38,24	42,66			

5. *Conclusion.* L'émission des raies de type dipolaire magnétique, correspondant à la transition entre les 2 niveaux de la configuration fondamentale np^5, a pu être observée pour le brome et l'iode naturels. Avec les sources utilisées l'élargissement dû à l'effet Doppler constitue pour notre méthode une limitation fondamentale. Toutefois ces transitions ont l'avantage de donner lieu à un rayonnement infrarouge, de telle sorte que cette largeur est suffisamment faible pour que les structures hyperfines soient entièrement résolues. De plus, dans le cas du brome on a pu résoudre les structures hyperfines enchevêtrées des 2 isotopes constituant le mélange naturel.

La méthode de spectrométrie par transformation de Fourier nous a permis d'observer ces structures grâce à sa grande résolution instrumentale, avec un très bon rapport signal sur bruit. Dans le cas de l'iode l'observation d'une composante de type purement quadrupolaire magnétique a été possible grâce à la dynamique importante de cette méthode.

L'observation de ces raies a permis la mesure des écarts hyperfins des niveaux $^2P_{1/2}$ qui, à notre connaissance, n'avaient encore pu être déterminés. Les résultats obtenus pour les niveaux $^2P_{3/2}$ sont en très bon accord avec les mesures effectuées par la méthode de résonance magnétique effectuée sur jet atomique. Si la précision de nos mesures n'est pas comparable à celle obtenue par cette dernière méthode dans le cas des niveaux $^2P_{3/2}$, elle est suffisante pour éprouver les théories existantes en structure hyperfine, et en particulier les résultats relatifs au rapport des constantes $A(^2P_{1/2})/A(^2P_{3/2})$.

Ce rapport des constantes $A(^2P_{1/2})/A(^2P_{3/2})$ est supérieur à la valeur prévue par la théorie classique: 6 pour le brome et 8 pour l'iode, au lieu de 5. Les corrections relativistes de Casimir, sont insuffisantes à rendre compte de ce fait, mais la méthode de calcul *a priori* donne une estimation de ce rapport très voisin du rapport expérimental, ce qui tend à prouver que les effets relativistes sont très largement prépondérants devant les interactions entre configurations.

RÉFÉRENCES

1) Mrozowski, S., Rev. Mod. Phys. **13** (1944) 153.
2) Verges, J., Spectrochim. Acta **24B** (1969) 177.
3) Eshbach, F.E. and Fischer, R.A., J.O.S.A. **44** (1954) 868.
4) Belousova, I.M., Kiselev, V.M. et Kurzenkov, V.N., Optics and Spectrosc. **33** (1972) 203.
5) Connes, J., Delouis, H., Connes, P., Guelachvili, G., Maillard, J.P. et Michel, G., Nouv. Revue Opt. Appl. **1** (1970) 3.
6) Delouis, H., Thèse d'Etat, Orsay (1973).
7) Martin, W.C. and Corliss, C.H., J. Res. Nat. Bur. Stand. **64A** (1960) 443.
8) Garstang, R.H., J. Res. Nat. Bur. Stand. **68A** (1964) 61.
9) Jaccarino, V., King, J.G., Satten, R.A. and Stroke, H.H., Phys. Rev. **94** (1954) 1798.
10) Minnhagen, L., Ark. Fys. **21** (1967) 415.
11) Pinard, J., Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1968).

12) Guelachvili, G., Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1973).
13) Humphreys, C.S. and Paul, E., J.O.S.A. **62** (1972) 432.
14) Brown, H.H. and King, J.G., Phys. Rev. **142** (1966) 53.
15) Tech, J.L., J. Res. Nat. Bur. Stand. **67A** (1963) 505.
16) Liberman, S., Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1971).
17) Koenig, E., Physica **62** (1972) 393.
18) Luc-Koenig, E., J. Phys. **33** (1972) 847.
19) Desclaux, J.P. and Bessis, N., Phys. Rev. **A2** (1970) 1623.
20) Fuller, G.W. and Cohen, V.W., Nuclear Data Tables **5**. Academic Press (New York, London, 1969).
21) Kopferman, H., Nuclear Moments, Academic Press (New York, London, 1958).

ANNEXE V

J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 7, No. 9, 1974. Printed in Great Britain. © 1974

Relativistic effects on transition probabilities $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ for group II elements

E Luc-Koenig

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay, France.

Received 28 November 1973

Abstract. The equivalent operator formalism is used to perform calculations of transition probabilities $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ in group II elements. Usually these transitions proceed from the spin–orbit mixing between $^3P_1$ state and $^1P_1$ state, but in a relativistic treatment two phenomena occur simultaneously: deviation from *LS* coupling and relativistically allowed spontaneous decay of $^3P_1$. We show that these two effects are comparable. The agreement between theoretical and experimental lifetimes of the lowest $^3P_1$ level is quite satisfying taking into account the simplicity of the method.

1. Introduction

During the last few years, the theoretical oscillator strengths for the resonance transitions $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ in alkaline earth atoms were studied by many authors. In order to improve the agreement between theoretical and experimental values these authors introduced correlations between the valence electrons (Kim and Bagus 1972) and correlations due to core polarization (Hameed 1972).

The transitions $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ were so far entirely justified by the mixing of the $^3P_1$ and $^1P_1$ states; this treatment neglects the spontaneous decay of a pure $^3P_1$ state, although, in a relativistic treatment, this decay is not forbidden.

Our purpose is to show how a relativistic treatment of transition probabilities, using the equivalent operator formalism and the relativistic wavefunctions obtained from a central field model, allows us to determine easily the values of the transition probabilities $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ in group II elements.

In the first part we briefly give the gist of a relativistic treatment of radiative transition probabilities; then we describe the methods used to obtain radial wavefunctions and intermediate coupling coefficients. Finally we show in the special case of $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ transitions that relativistic effects are comparable to the departure from Russell–Saunders coupling, and must be included to obtain a satisfying agreement between theory and experiment.

2. Relativistic treatment of radiative transition probabilities

The influence of relativistic effects on transition probabilities was recently discussed by Drake (1971, 1972); his work is based on an expansion through order $Z^2\alpha^2$ in the

Pauli approximation (Z = nuclear charge, α = fine structure constant) and uses correlated nonrelativistic wavefunctions. When relativistic corrections are larger than electronic correlations it is often preferable to start with a complete relativistic treatment based on a central field model. To avoid the use of complicated jj coupled states, Sandars and Beck (1965) showed that in the case of hyperfine structure, it is possible to define an effective operator. This operator evaluated between nonrelativistic LS coupled states produces the same result as the relativistic operator evaluated between relativistic states. The method was extended by Feneuille (1971) to the treatment of transition probabilities; the fundamental points of this method are briefly indicated below.

To first order, the spontaneous transition probability per unit time within a solid angle $d\Omega$, for transition from a state $|\Psi\rangle$ to a state $|\Psi'\rangle$ through emission of one photon of energy $h\nu = \hbar c|\boldsymbol{k}| = E - E'$ is given by

$$A_{\Psi\Psi'}\,d\Omega = \frac{e^2 \nu}{\hbar c}\left|\left(\left|\sum_j (\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \boldsymbol{\epsilon})\, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\right|\Psi\right)\right|^2 d\Omega$$

where $\boldsymbol{\epsilon}$ is the polarization vector of the photon, and $\boldsymbol{\alpha}_j$ the Dirac vector of the jth electron of the atom (Bethe and Salpeter 1957). The first step is to express the transition operator $\boldsymbol{T} = \Sigma_j e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j}\boldsymbol{\alpha}_j$ in terms of spherical tensors. If the photon is emitted along $0z$ the theorem of addition of spherical harmonics allows us to write:

$$e^{ikz}\alpha_q = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(ikr)^t}{t!} \sum_{\beta \leqslant t} a(t,\beta) C_0^{(\beta)} \alpha_q = \sum_{t=0}^{\infty} \frac{(ikr)^t}{t!} \sum_{\beta \leqslant t} a(t,\beta) \sum_K b(K,\beta) \{\alpha C^{(\beta)}\}_q^{(K)}$$

where

$$C_p^{(\beta)} = \left(\frac{4\pi}{2\beta+1}\right)^{1/2} Y_{\beta p}.$$

If the retardation is negligible (ie $e^{ikz} \equiv 1$ or $t = 0$), the one-electron operator reduces to $\{\alpha C^{(0)}\}_q^{(1)}$.

The second step is to obtain an equivalent operator for the one-electron operator $r^t\{\alpha C^{(\beta)}\}_q^{(K)}$. If $|nljm)$ and $|n'l'j'm')$ are one-electron relativistic states and if $|nljm\rangle$ and $|n'l'j'm'\rangle$ are the corresponding nonrelativistic states, the effective operator $0_q^{(K)}$ is defined by

$$(nlj\|r^t\{\alpha C^{(\beta)}\}^{(K)}\|n'l'j') = \langle nlj\|0^{(K)}\|n'l'j'\rangle.$$

A relativistic state can be written as

$$|nljm) = \begin{bmatrix} \dfrac{1}{r} G_{nlj}(r)|ljm\rangle \\ \dfrac{i}{r} F_{nlj}(r)|\bar{l}jm\rangle \end{bmatrix} \qquad \text{where } \bar{l} = 2j - l$$

and a nonrelativistic state as

$$|nljm\rangle = \frac{1}{r} R_{nl}(r)|ljm\rangle.$$

We express the operator $0_q^{(K)}$ in the form

$$0_q^{(K)} = \sum_{x\beta, nl, n'l'} A_{x\beta}^K(nl; n'l')\omega_q^{(x\beta)K}(nl; n'l')$$

where the double tensor operator $\omega_q^{(x\beta)K}(nl,n'l')$ has been defined by Feneuille (1967). Then

$$A^K_{x\beta}(nl;n'l') = \sum_{jj'} [j, j', x, \beta]^{1/2}[K]^{-1/2} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & l & j \\ \frac{1}{2} & l' & j' \\ x & \beta & K \end{Bmatrix} (nlj\|r^t\{\alpha C^{(\beta)}\}^{(K)}\|n'l'j').$$

It is important to notice that $0_q^{(K)}$ can be split into two parts: an angular part expressed in terms of spherical tensors $\omega_q^{(x\beta)K}$ and a radial part $A^K_{x\beta}$, which contains integrals over relativistic radial wavefunctions. For example in the evaluation of the matrix elements of the operator $\{\alpha C^{(0)}\}^{(1)}_q$, the integrals involved are of the type

$$\int_0^\infty G_{nlj}(r)F_{n'l'j'}(r)\,\mathrm{d}r.$$

In the case of a transition $n\mathrm{p} \rightarrow n'\mathrm{s}$

$$0_q^{(1)} = A^1_{01}(n\mathrm{p}, n'\mathrm{s})\omega_q^{(01)1}(n\mathrm{p}, n'\mathrm{s}) + A^1_{11}(n\mathrm{p}, n'\mathrm{s})\omega_q^{(11)1}(n\mathrm{p}, n'\mathrm{s}).$$

In the nonrelativistic limit A^1_{01} goes to

$$-\sqrt{\left(\frac{2}{3}\right)}\frac{i\hbar}{mc}\langle n\mathrm{p}\|\nabla\|n'\mathrm{s}\rangle$$

and A^1_{11} to zero; thus, if we neglect retardation effects the dominant term in the transition operator is simply equal to

$$\sum_j \frac{\boldsymbol{p}_j \cdot \boldsymbol{\epsilon}}{mc},$$

which is the classical electric dipole interaction.

3. Relativistic radial wavefunctions and intermediate coupling

The method described above allows us to compute relativistic transition probabilities. The relativistic radial wavefunctions required for the evaluation of the radial part are obtained using a non-coulombic central potential. The angular part is treated in a non-relativistic basis and needs the study of the intermediate coupling.

3.1. *Parametric potential method*

We use the parametric potential method to compute radial wavefunctions. We briefly indicate the principal points of this method initially introduced by Klapisch (1971) for nonrelativistic calculations, and extended by us to relativistic cases (Koenig 1972).

The hamiltonian for an N-electron atom is written in atomic units as $H = H^0 + H^1$; H^0 is the sum of one-electron Dirac hamiltonians corresponding to the central potential $U(r)$ and

$$H^1 = -\sum_{i=1}^{N}\left(U(r_i) + \frac{Z}{r_i}\right) + \sum_{i<j=1}^{N}\frac{1}{r_{ij}}.$$

The potential $U(r)$ is represented by an analytic function depending on a set of parameters, each parameter describing the distribution of charges in a shell n of the atomic core. Here the optimal potential minimizes the total first order energy of the ground level of the atom. The potential $U(r)$ being kept the same for all orbitals within a given spectrum we are able to compute excited state radial wavefunctions by numerically solving systems of two coupled first order differential equations; then we obtain the radial quantities $A^K_{x\beta}$.

3.2. Intermediate coupling

We have determined the intermediate coupling for the sl ($l = 1$ or 2) configurations required in the study of the resonance lines of the group II elements by an empirical study. In the conventional approach three parameters are introduced F^0, G^l and ξ_l; their value is obtained from the overall triplet width, the exact energies of $^3L_{l-1}$ and $^3L_{l+1}$ levels, and the value of the trace of the matrix $J = l$. However, these parameters do not reproduce the experimental separation of the $J = l$ levels, and the connected eigenvectors are somewhat inexact. To improve the coupling, we use the method initially described by Wolfe (1932) and used by Swagel and Lurio (1968) for sp configurations. The departure from LS coupling is found from the fine structure of the triplet term. The off-diagonal element of the $J = l$ matrix contains an 'effective' part which takes into account perturbations such as spin–spin, spin–other-orbit or far configuration interactions. As a general result this treatment reduces the eigenvector mixing in sp configurations, but increases it in sd configurations.

4. Lifetimes of the lowest $^3P_1$ and $^1P_1$ states in the group II elements

Many authors have studied the lowest $^1P_1$–$^1S_0$ transitions in alkaline-earth atoms. For example Burke *et al* (1972) for Be, Zare (1967) and Weiss (1967) for Mg, Friedrich and Trefftz (1969) for Ca and Ba, and Kim and Bagus (1972) for Mg, Ca, Sr and Ba have shown the importance of correlations between the valence electrons, while Hameed (1972) has considered core polarization effects. But little work has been done on $^3P_1$–$^1S_0$ transitions (Vainshtein *et al* 1962); calculations of the relative oscillator strengths of intercombination and permitted optical transitions for the atoms of the group II have been carried out by treating magnetic interactions in order to obtain the intermediate coupling. This treatment neglects the relativistically allowed spontaneous decay of $^3P_1$. In the case of $sp \rightarrow s^2$ transitions we compare the relative importance of these two effects, and we show that it is necessary to consider relativistic effects to improve the agreement between theoretical and experimental lifetimes of the $^3P_1$ states; indeed, except for Ba I, the lifetime of the $^3P_1$ state is completely determined by its decay to the $^1S_0$ state.

4.1. Relativistic effects in $^3P_1$ decay

We write the $^3P_1$ eigenfunction as $\Psi = a|^3P_1\rangle + b|^1P_1\rangle$, the $^1S_0$ function is denoted by Ψ', and the effective operator for $sp \rightarrow s^2$ is $0^{(1)} = A_{01}\omega^{(01)1} + A_{11}\omega^{(11)1}$. The reduced matrix element $\langle\Psi\|0^{(1)}\|\Psi'\rangle = \sqrt{3}(bA_{01} - aA_{11})$ divides into two parts: the first represents the effects of the intermediate coupling and the last is due solely to specific relativistic effects. Retardation effects have here been neglected in evaluating the radial

quantities; indeed for Hg I the retardation terms (ie terms corresponding to $t > 0$ in the development $e^{ikz} = \Sigma_{t \geq 0} (ikz)^t/t!$) are 10^5 times smaller than the $t = 0$ term. We list in table 1 the values for the ratio $R = aA_{11}/bA_{01}$. We see that relativistic effects are not at all negligible, since R ranges from 0.320 for Ca I to 0·141 for Hg I; R decreases with increasing nuclear charge because the deviation from LS coupling becomes more important than relativistic effects. At the same time the ratio $|A_{11}|/|A_{01}|$ increases from $0{\cdot}25 \times 10^{-2}$ to $2{\cdot}25 \times 10^{-2}$.

Table 1. Relativistic effects in sp $^3P_1 \rightarrow s^2\ ^1S_0$ transitions†.

Element	Z	A_{11}/A_{01}	aA_{11}/bA_{01}
Ca	20	$-0{\cdot}251 \times 10^{-2}$	0·320
Sr	38	$-0{\cdot}935 \times 10^{-2}$	0·303
Ba	56	$-2{\cdot}25 \times 10^{-2}$	0·244
Zn	30	$-0{\cdot}360 \times 10^{-2}$	0·251
Cd	48	$-1{\cdot}18 \times 10^{-2}$	0·250
Hg	80	$-2{\cdot}25 \times 10^{-2}$	0·141

† The transition operator is written as $0^{(1)} = A_{01}\omega^{(01)1} + A_{11}\omega^{(11)1}$ and the $^3P_1$ wavefunction as $\Psi(^3P_1) = a|^3P_1\rangle + b|^1P_1\rangle$.

Finally, we notice that an evaluation of the intermediate coupling from the ratio of the $^1P_1$ and $^3P_1$ lifetimes cannot provide good result since the natural decay of the $^3P_1$ state even in the absence of mixing with $^1P_1$ is not negligible.

4.2. Results

In table 2 we report the transition probabilities obtained for the principal resonance lines of the group II elements. The spontaneous decay of a pure $^3P_1$ level is neglected

Table 2. Transition probabilities for the principal resonance lines.

Atom	$A(^3P_1 \rightarrow {}^1S_0)(\times 10^4\ s^{-1})$ present work		$A(^1P_1 \rightarrow {}^1S_0)(\times 10^9\ s^{-1})$ present work			
	A	B	A	B	C	D
Ca	0·634	0·293	$0{\cdot}159_7$	$0{\cdot}159_7$	0·281	0·228
Sr	10·3	5·02	$0{\cdot}162_1$	$0{\cdot}162_2$	0·258	0·204
Ba	70·2	40·1	$0{\cdot}118_3$	$0{\cdot}118_8$	0·191	0·123
Zn	8·34	4·68	$0{\cdot}584_6$	$0{\cdot}584_7$		
Cd	112·0	50·2	$0{\cdot}573_1$	$0{\cdot}573_8$		
Hg	1584·	1170·	$0{\cdot}849_9$	$0{\cdot}856_0$		

A Intermediate coupling without specific relativistic effects ($A_{11} = 0$). B Intermediate coupling and specific relativistic effects. C, D Calculated from HF and MCHF wavefunctions respectively (Kim and Bagus 1972).

in the first treatment, but is introduced in the second. In the case of the $^1P_1$ levels of alkaline earth atoms we add the values calculated by Kim and Bagus (1972) from a classical Hartree–Fock (HF) and a multiconfiguration Hartree–Fock (MCHF) treatment, using the dipole length operator. The various theoretical estimates show an important dispersion, and MCHF calculations agree within 10% with the experimental values. As it was shown by Kim and Bagus the correlation between valence electrons in the alkaline earth atoms has to be included to reproduce experimental transition probabilities $^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$. Their treatment is well adapted to this case, but not for $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ transitions.

For the lowest $^1P_1$ and $^3P_1$ levels, only the lifetimes are known experimentally. For the group IIB atoms these quantities are directly related to the transition probabilities of the resonance lines, but for alkaline earth atoms—except for $^3P_1$ levels of Ca and Sr—transitions to levels belonging to the $ns(n-1)d$ configuration can also occur. In this case transition probabilities depend significantly on the choice of the potential, hence their value is not very accurate. Nevertheless, leaving aside the Ba I 6s6p $^3P_1$ level, the lifetimes of the lowest $^1P_1$ and $^3P_1$ levels are almost completely determined by their decay to the ground level.

Table 3 shows the results τ_R obtained for the lifetimes. The experimental results are those summarized by Swagel and Lurio (1968); these are usually considered to be more

Table 3. Lifetimes of the lowest $^1P_1$ and $^3P_1$ levels for group II elements.

Element	$\tau(^3P_1)(10^{-6}$ s)			$\tau(^1P_1)(10^{-9}$ s)		
	Experiment	τ_R	τ_V	Experiment	τ_R	τ_V
Ca	367·0±	341·0	136·0	4·59±0·11	6·17	5·48
Sr	21·0±3·0	19·9	10·5	4·77±0·20	6·13	6·67
Ba	1·21±0·12	1·72	0·779	8·37±0·20	8·39	9·21
Zn	20·0±2·0	21·4	12·6	1·40±0·04	1·71	1·79
Cd	2·39±0·04	1·99	1·23	1·66±0·05	1·74	1·92
Hg	0·115±0·002	0·0855	0·116	1·34±0·04	1·17	1·78

The experimental values are those summarized by Swagel and Lurio (1968). τ_R is obtained from the relativistic treatment. τ_V corresponds to a classical treatment using the velocity formula.

accurate than those obtained lately by beam-foil techniques (Andersen *et al* 1972). Our theoretical estimates of the triplet lifetimes agree very well with experimental values; it consequently appears that relativistic effects introduced by the $\omega^{(11)1}$ operator are comparable to those coming from the intermediate coupling. For Ba the discrepancy comes from the difficulty in obtaining an accurate estimate of the branching ratio to sd states; in our treatment those two types of transitions (sp → sd and sp → s^2) are of the same order of magnitude. We also present the results τ_V obtained by us in a nonrelativistic treatment; we use the velocity dipole operator and the wavefunctions obtained from Klapisch's potential (Klapisch 1971). It appears that this latter treatment yields better results as atomic weights increase. For triplet levels the agreement is not satisfying, but in this classical treatment the $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ transition is forbidden; for singlet levels the agreement is rather good inasmuch as correlation and configuration interactions are not introduced.

5. Conclusions

In the treatment of $sp \rightarrow s^2$ transitions the effective operator formalism shows clearly the importance of relativistic effects on transition probabilities. In the case of the lowest $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ transitions in group II elements, the transition probabilities are divided by a factor two, if the relativistic spontaneous decay of $^3P_1$ is introduced. Finally in view of the great simplicity of the method the agreement between theoretical and experimental lifetimes of these levels is very satisfying. Indeed, we obtain reliable results without introducing electronic correlation effects.

Along an isoelectronic sequence of the group II atoms, intermediate coupling b/a and relativistic effects A_{11}/A_{01} increase simultaneously, and their ratio R is also increasing; so the effect of the relativistically allowed spontaneous decay of $^3P_1$ levels becomes more significant. But in the same time configurations interactions within the same complex of Layser become not negligible, and we have to introduce explicitly the interaction between ns^2 and np^2 configurations; the radial integrals for $np^2 \rightarrow ns\,np$ transitions are the same as those for $ns^2 \rightarrow ns\,np$ transitions and it is necessary to carry out a difficult study of the intermediate coupling. Relativistic effects are specially important for intercombination transitions corresponding to $\Delta n = 0$ for the jumping electron; unfortunately the corresponding experimental transition probabilities are not numerous. The effective operator formalism is also very well adapted to studies in which relativistic effects and retardation effects are comparable, ie transitions other than electric dipole, electric quadrupole or magnetic dipole radiation for example $1s2s\ ^3S_1 \rightarrow 1s^2\ ^1S_0$ in the helium-like ions.

References

Andersen T, Nielsen A and Sörensen G 1972 *Phys. Scripta* **6** 122–4
Bethe H A, Salpeter E E 1957 *Quantum Mechanics of One or Two-Electron Atoms* (Berlin: Springer-Verlag)
Burke P G, Hibbert A and Robb W D 1972 *J. Phys.* B: *Atom. molec. Phys.* **5** 37–43
Drake G W F 1971 *Phys. Rev.* A **3** 908–15
—— 1972 *Phys. Rev.* A **5** 1979–85
Feneuille S 1967 *J. de Phys.* **28** 61–6
Feneuille S 1971 *Physica* **53** 143–9
Friedriech H and Trefftz E 1969 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **9** 333–59
Hameed S 1972 *J. Phys.* B: *Atom. molec. Phys.* **5** 746–60
Kim Y-K and Bagus P-S 1972 *J. Phys.* B: *Atom. molec. Phys.* **5** L193–5
Klapisch M 1971 *Comp. Phys. Commun.* **2** 239–60
Koenig E 1972 *Physica* **62** 393–408
Sandars P G H and Beck J 1965 *Proc. R. Soc.* A **289** 97–107
Swagel M W and Lurio A 1968 *Phys. Rev.* **169** 114–9
Vainshtein L A and Poluektov I A 1962 *Opt. Spect.* **12** 254–7
Weiss A W 1967 *J. chem. Phys.* **47** 3573–8
Wolfe H C 1932 *Phys. Rev.* **41** 443–58
Zare R N 1967 *J. chem. Phys.* **47** 3561–72

ANNEXE VI

Etude expérimentale et théorique de la structure fine des termes $2p^3[^4S]3d\ ^{3,5}D$ et $2p^3[^4S]4d\ ^{3,5}D$ de l'Oxygène I.

R.-J. CHAMPEAU, J. JOCCOTTON, E. LUC-KOENIG

Laboratoire Aimé Cotton, C.N.R.S. II, Bâtiment 505, F 91405, ORSAY, FRANCE

Résumé

Le spectre atomique de l'oxygène a été excité dans un tube à décharge sans électrodes ; suivant les longueurs d'onde, les raies ont été analysées par spectrométrie Fabry-Perot ou par spectrométrie de Fourier. Les structures fines des termes $2p^3[^4S]3d\ ^{3,5}D$ ont ainsi été remesurées avec une incertitude de 0,2 mK environ ; celles des termes $2p^3[^4S]4d\ ^{3,5}D$ ont pu être résolues et déterminées avec une incertitude inférieure à 2 mK. On vérifie que les intervalles de structure fine des deux quintuplets obéissent, dans la limite des erreurs expérimentales, à la formule de Casimir et on déduit pour chaque triplet et chaque quintuplet les deux grandeurs radiales A' et B' qui figurent dans cette formule. Pour donner une interprétation théorique des valeurs de ces constantes, on utilise l'équation de Breit-Dirac et le formalisme des opérateurs équivalents ; un calcul a priori des effets des diverses interactions magnétiques (interactions spin-orbite, spin-autre-orbite, spin-spin) en couplage pur ne donne pas de résultats satisfaisants mais on obtient un accord convenable avec les valeurs expérimentales en tenant compte de termes d'ordre supérieur dans le calcul de ces effets.

1. Introduction.

Dans l'ensemble des effets relativistes qui sont à l'origine de la structure fine des niveaux atomiques, le terme d'interaction spin-orbite est le plus habituel. Le rapport de l'ordre de grandeur de ce terme à celui de l'ensemble des autres interactions magnétiques croît en effet comme le numéro atomique Z . Pour les éléments lourds, l'interaction spin-orbite domine donc et masque la contribution des autres effets. La description de la structure fine des éléments légers est au contraire plus complexe mais elle apporte en contrepartie plus de renseignements sur la structure atomique.

Une telle étude ne peut être menée à bien que dans quelques cas peu nombreux. En effet, il faut d'une part réunir les conditions expérimentales propices à des mesures très précises et, d'autre part, trouver des niveaux dont les fonctions d'onde puissent être déterminées avec une précision suffisante pour permettre une exploitation fructueuse des résultats de l'expérience. Dans le spectre atomique de l'oxygène neutre, les multiplets $2p^3[^4S]nd\ ^{3,5}D$ répondent assez bien à cette double exigence.

Le spectre d'arc de l'oxygène a été étudié par de nombreux auteurs. La contribution essentielle à la classification de ce spectre est due à Edlén (1943). Ce travail a été complété récemment par Eriksson et Isberg (1963, 1968) et par Isberg (1968).

L'étude des structures fines des termes $2p^3[^4S]n\ell\ ^{3,5}L$, dont les largeurs sont inférieures à 1 cm^{-1} (sauf pour le terme $2p^3[^4S]3p\ ^5P$) , ne peut être faite que par les méthodes de la spectroscopie à haute résolution. De telles mesures, entreprises par Davis et Meissner (1953) d'une

part et par Parker et Holmes (1953a) d'autre part, ont abouti à des résultats précis pour le multiplet $2p^3[^4S]3p\ ^3P$. Le travail de Eriksson et Isberg (1963) comporte également des mesures de structure fine : ces auteurs sont parvenus à résoudre les structures des multiplets $2p^3 3d\ ^{3,5}D$ et ont donné une évaluation de celles des multiplets $2p^3 4d\ ^{3,5}D$ en se fondant à la fois sur des données expérimentales et sur des hypothèses théoriques ; cependant, leurs mesures n'atteignent pas la précision nécessaire à une étude théorique approfondie. Il nous a donc semblé indispensable de reprendre l'analyse expérimentale de ces multiplets.

2. Etude expérimentale.

2.1 Production et analyse du spectre.

L'oxygène gazeux se trouvant normalement à l'état moléculaire, l'excitation de son spectre atomique soulève quelques difficultés. Dans la mise au point de la source de lumière, nous avons suivi grosso modo les indications données par Parker et Holmes (1953b). La source est un tube à décharge sans électrodes, en quartz, de 7 mm de diamètre, excité par un champ de haute fréquence (2 450 MHz). Le tube est rempli d'un mélange gazeux comportant de l'oxygène sous une pression partielle de 0,01 à 0,1 Torr et un gaz rare (hélium ou, le plus souvent, néon) sous une pression de 1 à 2 Torrs. Afin de réduire la largeur Doppler des raies et d'éviter au maximum la reconstitution des molécules d'oxygène dissociées par la décharge, le tube ainsi que la cavité haute fréquence sont plongés dans l'azote liquide. La source, qui fonctionne avec une excellente stabilité dans ces conditions, nous a fourni des raies intenses et fines : ainsi pour la raie $\lambda = 6\ 157\ \mathring{A}$, nous avons

obtenu une largeur enregistrée de 36 mK alors que la largeur Doppler à la température de l'azote liquide est, pour cette raie, de 25 mK.

Pour analyser les raies de longueur d'onde inférieure à 1 µm, nous avons utilisé un spectromètre Fabry-Perot (Jacquinot et Dufour 1948), pour les raies de longueur d'onde plus élevée un spectromètre par transformation de Fourier (Connes et al. 1970). Dans les paragraphes suivants, nous donnons quelques détails sur la mesure des structures fines de chacun des quatre multiplets $2p^3[^4S]3d\ ^{3,5}D$ et $2p^3[^4S]4d\ ^{3,5}D$.

2.2 Résultats.

2.2.1 Quintuplet $2p^3[^4S]3d\ ^5D$.

Pour mesurer la structure fine de ce multiplet, nous avons analysé la transition $2p^3[^4S]3d\ ^5D \rightarrow 2p^3[^4S]3p\ ^5P$. Comme les écarts de structure fine du niveau inférieur sont beaucoup plus grands que ceux du niveau supérieur, on obtient trois groupes de trois composantes dont les longueurs d'onde moyennes sont respectivement : 9 266, 9 263 et 9 261 Å. Chacun de ces groupes est isolé grâce au prémonochromateur à réseau et sa structure est analysée par le Fabry-Perot. Les composantes étant bien séparées, la mesure des intervalles se fait par pointé simple. On trouve ainsi les résultats du tableau 1.

2.2.2 Triplet $2p^3[^4S]3d\ ^3D$.

L'analyse par spectrométrie de Fourier des transitions $2p^3[^4S]3d\ ^3D \rightarrow 2p^3[^4S]3p\ ^3P$ ($\lambda = 1{,}13$ µm) fournit là aussi directement la structure fine de ce multiplet. Comme on le constate sur la figure 1, la transition la plus faible ($^3D_1 \rightarrow {}^3P_2$), dont l'intensité vaut seulement 1,2% de celle de la composante la plus intense, n'apparaît pas sur l'enregistrement

mais toutes les autres composantes sont parfaitement résolues : leurs positions peuvent être pointées avec précision et fournissent les deux écarts du triplet D (tableau 1).

L'incertitude sur le pointé de chaque composante dépend évidemment du rapport signal sur bruit $\rho(\sigma)$ et du rayon de corrélation du bruit τ (exprimé en nombre d'ondes). Pour une composante de largeur $\delta\sigma$ et de nombre d'ondes moyen σ_0, elle est approximativement égale à $\delta\sigma/\sqrt{N}$ où $N = \frac{1}{\tau}\int_{\sigma_0-\delta\sigma/2}^{\sigma_0+\delta\sigma/2} \rho(\sigma)d\sigma$. En fait nous avons remplacé N par le minorant $(\frac{1}{2\tau})\rho(\sigma_0)\delta\sigma$ ce qui nous a fourni les marges d'erreur portées au tableau 1.

On constate un désaccord assez net entre nos résultats et ceux des mesures antérieures de Eriksson et Isberg (1963).

2.2.3 Quintuplet $2p^3[^4S]4d\ ^5D$.

L'étude des multiplets $2p^3[^4S]4d\ ^{3,5}D$ est évidemment plus difficile : leurs structures sont en effet plus serrées. De plus, comme les raies les plus favorables (en particulier par leur intensité) correspondent là encore aux transitions avec les multiplets de la configuration $2p^3 3p$, les longueurs d'onde sont plus courtes, donc les largeurs Doppler un peu plus grandes.

Pour le quintuplet $2p^3 4d\ ^5D$, chacun des trois groupes de raies dont les longueurs d'onde moyennes sont 6 158, 6 157 et 6 156 Å a été isolé par le prémonochromateur à réseau puis analysé par le Fabry-Perot. Les enregistrements donnés à la figure 2 montrent que la structure fine du terme $2p^3 4d\ ^5D$ est résolue, sauf en ce qui concerne les niveaux de J=0 et J=1. Néanmoins, comme les composantes empiètent partiellement, on doit utiliser

une méthode de reconstitution de profil sur ordinateur pour obtenir les écarts entre composantes. De plus aucune des composantes de la structure n'étant complètement séparée des autres, le profil d'une composante simple ne peut être atteint expérimentalement : on doit donc le déterminer en même temps que les positions et, éventuellement, les intensités des diverses composantes. Dans une première étape, les divers ordres d'interférence (10 à 15 suivant les cas) que comporte chaque enregistrement sont superposés, grâce à un ensemble de programmes écrits par Luc (1973), de manière à obtenir un enregistrement moyen de rapport signal sur bruit élevé. Grâce à un programme mis au point par Robaux (1971), cet enregistrement moyen est ensuite comparé à un profil théorique déterminé par un ensemble de paramètres ajustables : cinq définissent le profil d'une composante simple, trois donnent les positions des composantes ; les intensités relatives sont, au contraire, fixées et égales aux valeurs théoriques obtenues en couplage Russell-Saunders. La détermination des paramètres libres est obtenue en rendant minimale la somme des valeurs absolues des écarts entre points expérimentaux et points du profil reconstitué.

Nous avons commencé le dépouillement par le groupe de raies $2p^3 4d\ {}^5D_{1,2,3} \rightarrow 2p^3 3p\ {}^5P_2$, de longueur d'onde moyenne $\lambda = 6\ 157\ \mathring{A}$ pour lequel les intensités relatives et les distances entre composantes se prètent le mieux à une analyse précise. La reconstitution obtenue est excellente (fig. 3) ce qui justifie a posteriori l'utilisation, pour les intensités des composantes, des valeurs calculées en couplage LS ; nous avons ainsi obtenu les deux écarts ${}^5D_3 - {}^5D_2$ et ${}^5D_2 - {}^5D_1$. Nous avons ensuite traité le groupe de raies $2p^3 4d\ {}^5D_{0,1,2} \rightarrow 2p^3 3p\ {}^5P_1$ en fixant l'écart ${}^5D_2 - {}^5D_1$ à la valeur obtenue précédemment ; nous avons procédé de manière

analogue pour obtenir l'écart $^5D_4 - {}^5D_3$ à partir de l'enregistrement du groupe de raies $2p^3 4d\ {}^5D_{2,3,4} \rightarrow 2p^3 3p\ {}^5P_3$. Les résultats sont donnés au tableau 1. On constate qu'ils diffèrent peu des valeurs de Eriksson et Isberg (1963). Mais, il faut remarquer que ces auteurs ne sont pas parvenus à résoudre la structure fine du terme $2p^3 4d\ {}^5D$: leur évaluation repose sur l'hypothèse que les intervalles du quintuplet $4d\ {}^5D$ sont proportionnels à ceux du $3d\ {}^5D$.

2.2.4 Triplet $2p^3[{}^4S]4d\ {}^3D$.

La structure de la raie $\lambda = 7\ 002\ \mathring{A}$ $(2p^3 4d\ {}^3D \rightarrow 2p^3 3p\ {}^3P)$ n'est que partiellement résolue et nous avons dû, là aussi, utiliser la méthode de reconstitution de profil décrite au paragraphe précédent. Les résultats sont donnés au tableau 1. Pour ce multiplet, les évaluations de Eriksson et Isberg (1963) reposent sur l'hypothèse que la règle d'intervalle de Landé est applicable.

3. Interprétation des résultats par la formule de Casimir.

3.1 Fonctions d'onde associées aux niveaux $2p^3 nd\ {}^{3,5}D_J$.

L'étude du spectre de O I montre que les multiplets des configurations $2p^3 n\ell$ ont des structures fines très serrées. L'interaction spin-orbite est donc très inférieure à l'interaction électrostatique entre électrons de sorte que le couplage Russell-Saunders constitue une excellente approximation ; cette hypothèse est confirmée expérimentalement par les valeurs des intensités relatives des composantes de structure fine des raies (cf. § 2.2.3).

D'autre part, les multiplets de chaque configuration $2p^3 n\ell$ sont groupés

en trois ensembles dont les écarts d'énergie sont peu différents de ceux qu'on observe dans le spectre de O II entre les trois termes de $2p^3$: ^4S , ^2D et ^2P . Par conséquent, dans l'interaction électrostatique, les éléments de matrice correspondant aux interactions entre électrons 2p sont très supérieurs à ceux des interactions entre l'électron extérieur $n\ell$ et chaque électron 2p .

Finalement, les vecteurs propres de l'hamiltonien sont donc avec une excellente précision ceux de la base :

$$|\{2p^3(S_1,L_1),n\ell(\tfrac{1}{2},\ell)\}\ S\ L\ J\ M_J\rangle \quad . \qquad (1)$$

Une analyse détaillée des corrections à apporter à ces vecteurs propres est donnée dans la partie 4 de l'article.

3.2 Interaction spin-orbite.

La structure fine des niveaux considérés est fonction des constantes ζ_{2p} et ζ_{nd} . La constante ζ_{2p} peut être déduite approximativement des intervalles de structure fine de la configuration $2p^4$ de O I ; on trouve ainsi $\zeta_{2p} = 145\ cm^{-1}$. La constante ζ_{3d} est beaucoup plus petite : une évaluation a priori conduit à la valeur de $0{,}02\ cm^{-1}$; ζ_{4d} est encore plus faible.

Pour les vecteurs de la base (1) ci-dessus, le coefficient de ζ_{2p} dans l'expression des intervalles de structure fine est en fait nul parce que la couche 2p est à moitié remplie ; c'est ainsi qu'on explique que les structures observées dans les termes des configurations $2p^3n\ell$ sont de plusieurs ordres de grandeur inférieures à la constante ζ_{2p} .

3.3 Hamiltonien des interactions magnétiques.

L'hamiltonien H_{SF} décrivant l'ensemble des interactions magnétiques (interaction spin-orbite comprise) a été développé sur la base des opérateurs tensoriels doubles $w^{(\varkappa k)}$ par Armstrong (1966, 1968) :

$$H_{SF} = \sum_{K=0,1} \sum_{a,b} R_1^K(a,b) \sum_i w_i^{(K.K)}(a,b)$$

$$+ \sum_{K=0,1,2} \sum_{\substack{a,b,c,d \\ \varkappa_1,\varkappa_2,k_1,k_2}} R_2^K(abcd\,;\,\varkappa_1\varkappa_2 k_1 k_2) \times$$

$$\times \sum_{i>j} \left\{ w_i^{(\varkappa_1 k_1)}(a,c) \times w_j^{(\varkappa_2 k_2)}(b,d) \right\}^{(K.K)}$$

où R_1^K et R_2^K sont des intégrales radiales et les opérateurs w, définis par Feneuille (1967), sont tels que :

$$\langle n\ell \| w^{(\varkappa k)}(a,b) \| n'\ell' \rangle = \delta(a,n\ell)\, \delta(b,n'\ell')\, [\varkappa]^{\frac{1}{2}}\, [k]^{\frac{1}{2}} \quad .$$

On peut regrouper dans l'expression de H_{SF} les termes correspondant à une valeur donnée du rang K et écrire :

$$H_{SF} = \sum_{K=0,1,2} H_{SF}^{(K.K)} = \sum_{K=0,1,2} (-1)^K\, [K]^{\frac{1}{2}}\, H_{SF}^{\{K,K\}^{(0)}_0} \quad .$$

Le terme de rang $K=0$ déplace tous les niveaux d'un multiplet γ S L donné de la même quantité. Pour décrire les intervalles de structure fine d'un multiplet γ S L on peut donc remplacer l'opérateur H_{SF} par l'opérateur équivalent :

$$H'_{SF} = A'\ (\gamma\ S\ L)\ (S^{(1)}.L^{(1)}) + B'\ (\gamma\ S\ L)\ (\Sigma^{(2)}.\Lambda^{(2)})$$

avec $\Sigma^{(2)} = \sqrt{3/2}\ \{S^{(1)} \times S^{(1)}\}^{(2)}$ et $\Lambda^{(2)} = \sqrt{3/2}\ \{L^{(1)} \times L^{(1)}\}^{(2)}$.

Les "constantes de structure fine" A' et B' du terme $\gamma\ S\ L$ sont définies par :

$$A'(\gamma\ S\ L) = \langle \gamma\ S\ L \| H_{SF}^{\{1,1\}} \| \gamma\ S\ L \rangle \ / \ (\langle S \| S^{(1)} \| S \rangle \langle L \| L^{(1)} \| L \rangle)$$

$$B'(\gamma\ S\ L) = \langle \gamma\ S\ L \| H_{SF}^{\{2,2\}} \| \gamma\ S\ L \rangle \ / \ (\langle S \| \Sigma^{(2)} \| S \rangle \langle L \| \Lambda^{(2)} \| L \rangle) \ .$$

D'un point de vue physique, les interactions spin-orbite et spin-autre-orbite contribuent uniquement au facteur A' . En revanche, les interactions spin-spin (dipôle et contact) contribuent à la fois au facteur A' et au facteur B' .

Il résulte de la forme de H'_{SF} que les énergies des niveaux d'un multiplet $\gamma\ S\ L$ donné, comptées à partir du centre de gravité de ce multiplet, obéissent à une formule analogue à la formule de Casimir utilisée dans l'étude de la structure hyperfine (magnétique et quadrupolaire électrique) :

$$W(\gamma\ S\ L\ J) = \frac{1}{2} A'(\gamma\ S\ L)\ X + \frac{3}{8} B'(\gamma\ S\ L)\left[X(X+1) - \frac{4}{3} S(S+1)L(L+1)\right]$$

où $\quad X = J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$.

Cette propriété résulte de considérations théoriques très générales. Néanmoins sa mise en évidence expérimentale n'est pas courante : en effet, les conditions de validité de la formule de Casimir sont assez restrictives (en toute rigueur elle ne s'applique qu'en couplage LS). De plus, le facteur B' qui provient uniquement des interactions spin-spin est négligeable devant A' pour les éléments de numéro atomique Z moyen ou élevé. Enfin, pour contrôler la validité de la formule, il faut que le nombre d'intervalles de structure fine dans le multiplet étudié soit supérieur au nombre de paramètres, c'est-à-dire à 2 : ainsi, la structure fine de l'hélium

est bien connue (Bethe et Salpeter 1957) mais, comme il s'agit de triplets, la description de leurs deux intervalles de structure fine par une formule à deux paramètres n'apporte aucune information ; en revanche, dans ce cas, il est très intéressant de calculer a priori les valeurs des intervalles de structure fine.

Un exemple d'interprétation de structures fines par une formule à deux paramètres est donné par Trees (1951) : cet auteur a appliqué un résultat théorique établi par Araki (1948), à l'analyse de la structure fine dans la configuration $3d^6$ de Fe III mais il a limité son étude aux interactions spin-orbite et spin-spin ainsi qu'aux effets des éléments de matrice non diagonaux de l'interaction spin-orbite.

3.4 Validité de la formule de Casimir.

Les quintuplets $2p^3[^4S]3d\ ^5D$ et $2p^3[^4S]4d\ ^5D$ de O I constituent l'un des rares exemples qui permettent de vérifier l'application de la formule de Casimir aux intervalles de structure fine. Pour effectuer cette vérification, nous avons calculé par une méthode de moindres carrés les valeurs de A' et B' (tableau 2)(*) qui rendent compte au mieux des intervalles mesurés (tableau 1, colonne 4) puis nous avons comparé ces derniers aux intervalles calculés (tableau 1, colonne 6) à l'aide des paramètres A' et B' ainsi obtenus et de la formule de Casimir. Comme on le constate l'accord est excellent puisque les écarts entre valeurs calculées et valeurs mesurées sont très voisins des marges d'erreur expérimentales. Comme ces

---

(*) Au tableau 2, nous donnons également les valeurs de A' et B' de chaque triplet obtenues en admettant la validité de la formule de Casimir.

marges d'erreur sont très petites on peut conclure que les intervalles de structure fine des deux quintuplets considérés suivent la formule de Casimir avec une précision remarquable.

Cependant, la validité de cette formule n'implique pas que les valeurs de A' et B' dépendent seulement des éléments de matrice diagonaux de l'opérateur H_{SF} défini au paragraphe 3.3 . Les opérateurs effectifs décrivant des effets tels que le deuxième ordre de l'interaction spin-orbite, le mélange des termes parents du coeur $2p^3$, le mélange de configurations ont, dans le cas particulier que nous traitons ici, la même dépendance angulaire que l'opérateur H_{SF} . L'interprétation théorique des facteurs A' et B' est donc un problème difficile qui exige, en particulier, l'évaluation par des méthodes a priori des divers effets évoqués ci-dessus.

4. Détermination a priori des constantes de structure fine A' et B' .

Le calcul a priori des constantes A' et B' définies au paragraphe 3 et dont les valeurs ont pu être déduites des résultats expérimentaux (tableau 2) comprend plusieurs étapes ; chacune d'entre elles correspond à une approximation différente pour les fonctions d'onde associées aux niveaux étudiés. Avant d'étudier en détail ces différentes approximations, nous décrivons brièvement la méthode de calcul utilisée.

4.1 Principe du calcul.

Pour les éléments légers comme l'oxygène l'étude de la structure fine ne peut se limiter à celle de l'interaction spin-orbite, les autres corrections relativistes étant presque du même ordre de grandeur. C'est pour cela

qu'il est préférable d'effectuer un traitement simultané de tous les effets relativistes en prenant comme point de départ l'équation de Breit-Dirac (Bethe et Salpeter 1957). C'est cette méthode que nous avons utilisée en nous limitant au terme de Gaunt (Mann et Johnson 1971) pour traduire les interactions entre électrons relativistes. L'hamiltonien d'un atome à N électrons s'écrit alors :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(c\, \vec{\alpha}_i . \vec{p}_i + \beta_i\, m\, c^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \left(1 - \vec{\alpha}_i . \vec{\alpha}_j \right)$$

où $(\vec{\alpha}_i, \beta_i)$ désigne le quadrivecteur de Dirac de l'électron i .

Dans un modèle à potentiel central, un état relativiste monoélectronique est décrit par la fonction d'onde

$$|n\ell jm) = \begin{bmatrix} \frac{1}{r} G_{n\ell j}(r) \,|\ell jm\rangle \\ \\ \frac{i}{r} F_{n\ell j}(r) \,|\bar{\ell} jm\rangle \end{bmatrix} \qquad \text{où} \quad \bar{\ell} = 2j - \ell$$

et $|n\ell jm\rangle = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r) |\ell jm\rangle$ désigne la fonction d'onde de l'état non relativiste correspondant.

Nous avons déterminé les fonctions radiales relativistes F et G par la méthode du potentiel central paramétrique, méthode exposée dans un précédent article (Koenig 1972) et sur laquelle nous ne reviendrons pas. Le potentiel central choisi pour l'oxygène dépend de trois paramètres θ_{1s} , θ_{2s} et θ_{2p} ; les valeurs optimales de ces paramètres sont obtenues en minimisant l'écart quadratique moyen entre les énergies observées et calculées, pour 199 niveaux situés en dessous du potentiel d'ionisation et appartenant à 10 configurations différentes.

Une fois connu, le potentiel U(r) permet de déterminer les fonctions

radiales relativistes associées à une orbitale quelconque et d'évaluer a priori n'importe quelle intégrale radiale.

Le formalisme des opérateurs équivalents initialement introduit par Sandars et Beck (1965) dans l'étude de la structure hyperfine a été étendu par Armstrong (1966, 1968) au problème de la structure fine. L'opérateur équivalent H_{SF} qui apparaît dans ce dernier cas est tel que ses éléments de matrice entre états non relativistes sont égaux à ceux de l'opérateur de Breit-Dirac entre états relativistes. L'expression de H_{SF} a été donnée dans la troisième partie ; les grandeurs radiales R_1^K et R_2^K font intervenir des intégrales des fonctions radiales $F_{n_a \ell_a j_a}$ et $G_{n_b \ell_b j_b}$ et peuvent par conséquent être évaluées a priori. Quant à la partie angulaire associée, l'algèbre de Racah (Judd 1963) permet de la traiter simplement.

Nous sommes donc en mesure de calculer a priori les éléments de matrice réduits $\langle \gamma\ S\ L \| H'^{\{K,K\}}_{SF} \| \gamma\ S\ L \rangle$ donc d'évaluer les constantes $A'_{\gamma\ S\ L}$ et $B'_{\gamma\ S\ L}$ pour les termes $2p^3[^4S]d\ ^{3,5}D$ du spectre de l'oxygène. Pour cela nous procéderons par étapes, chaque étape correspondant à une approximation différente de la fonction d'onde $\Psi_{\gamma SLJM}$ associée aux niveaux étudiés.

4.2 Couplage extrême.

Dans la première partie, on a vu qu'en première approximation les fonctions d'onde étudiées correspondent à un seul terme parent $2p^3[^4S]$. Dans l'hypothèse du couplage extrême la fonction d'onde étudiée peut s'écrire :

$$\Psi_{\gamma SLJM} = |\{2p^3[^4S], nd\}\ S\ L\ J\ M\rangle$$

et seul un nombre restreint d'opérateurs apparaissant dans l'expression de H_{SF} apporte une contribution non nulle aux constantes $A'_{\gamma SL}$ et $B'_{\gamma SL}$.

L'opérateur monoélectronique $\sum_i w_i^{(1.1)}(nd,nd)$ et les opérateurs biélectroniques faisant intervenir un électron des couches complètes $1s^2\ 2s^2$ et l'électron nd , permettent de définir une constante de couplage spin-orbite ζ_{nd} analogue à celle définie par Blume et Watson (1962). Quant aux opérateurs qui ne font intervenir que les électrons 2p , ils n'apportent aucune contribution aux écarts de structure fine, puisque les fonctions d'onde sont toutes basées sur le même terme parent ^4S .

Il reste donc à considérer les opérateurs biélectroniques reliant les électrons 2p et nd . Les opérateurs directs sont du type $\sum_{i<j} \left\{ w_i^{(\varkappa_1 k_1)}(2p,2p) \times w_j^{(\varkappa_2 k_2)}(nd,nd) \right\}^{(K.K)}$ et se limitent à ceux pour lesquels $(-1)^{\varkappa_1+k_1} = (-1)^{\varkappa_2+k_2}$ et $k_1 = 0$. Il y a donc 3 opérateurs directs. Le premier $\sum_{i<j} \left\{ w_i^{(00)}(2p,2p) \times w_j^{(11)}(nd,nd) \right\}^{(1.1)}$ contribue à la constante ζ_{nd} ; les deux autres sont

$$T_1 = \sum_{i<j} \left\{ w_i^{(10)}(2p,2p) \times w_j^{(01)}(nd,nd) \right\}^{(1.1)}$$

qui est du type spin-autre-orbite, et

$$T_2 = \sum_{i<j} \left\{ w_i^{(10)}(2p,2p) \times w_j^{(12)}(nd,nd) \right\}^{(2.2)}$$

qui correspond à l'interaction spin-spin. On désigne par t_1 et t_2 les parties radiales associées à ces deux opérateurs. Les opérateurs d'échange sont au nombre de 20 ; une évaluation a priori des grandeurs radiales associées à ces opérateurs conduit à des valeurs au moins dix fois plus faibles que celles de t_1 et t_2 . Il est donc possible en première approximation de ne garder dans les expressions des constantes A' et B' que les grandeurs radiales ζ_d , t_1 et t_2 ; les résultats sont alors les suivants :

$$A'(^3D) = \frac{\sqrt{30}}{48}\, t_1 - \frac{1}{4}\,\zeta_d \qquad B'(^3D) = -\frac{\sqrt{7}}{126}\, t_2$$

$$A'(^5D) = \frac{\sqrt{30}}{80}\, t_1 + \frac{1}{4}\,\zeta_d \qquad B'(^5D) = +\frac{\sqrt{7}}{126}\, t_2$$

On remarque que $B'(^3D) = -B'(^5D)$ et on peut montrer que cette relation reste valable si on ajoute les opérateurs d'échange ; les grandeurs radiales t_1 et t_2 sont telles que $t_1<0$ et $t_2>0$.

Nous donnons, dans la 2ème colonne du tableau 2 , les valeurs obtenues pour les constantes A' et B' dans le schéma de couplage extrême en ne considérant que les termes directs ; dans la 3ème colonne nous donnons les contributions des termes d'échange ; la 1ère colonne présente les valeurs expérimentales correspondantes obtenues dans l'étude empirique (cf. 3.4).

Pour les termes ^5D l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est assez satisfaisant, ce qui montre que le schéma de couplage extrême est bien adapté. La principale contribution aux constantes $B'(^5D)$ provient de la partie directe de l'opérateur spin-spin. L'accord sur les constantes $A'(^5D)$ est un peu moins bon, mais il est difficile de calculer avec précision la constante de couplage spin-orbite ζ_{nd} ; en effet, celle-ci fait intervenir des différences d'intégrales radiales presque de même valeur et portant sur les orbitales $nd_{3/2}$ et $nd_{5/2}$.

Pour les termes ^3D l'accord n'est pas bon, puisque, sauf pour la constante $A'(^3D)$ de la configuration $2p^3 4d$, même les signes ne sont pas corrects. L'étude effectuée dans le schéma de couplage extrême est donc insuffisante ; il faut par conséquent étudier des phénomènes tels le mélange entre termes parents $2p^3[S_1 L_1]$, le défaut de couplage Russell-Saunders ou les mélanges de configurations car ils peuvent apporter une contribution non négligeable aux constantes A' et B' .

4.3 Mélange entre termes parents.

Dans le schéma de couplage extrême on néglige l'interaction électrostatique entre les électrons 2p et l'électron externe nd devant l'interaction entre les électrons 2p ; la constante de couplage spin-orbite des électrons 2p n'intervient pas dans l'étude de la structure fine, la couche 2p étant à moitié remplie. Or cette constante vaut environ 150 cm^{-1}, c'est-à-dire plus de 10^3 fois plus que les grandeurs radiales ζ_d, t_1 et t_2 intervenant dans l'étude précédente ; de ce fait un faible mélange entre termes ^3D basés sur des termes parents différents peut modifier notablement les valeurs des constantes $A'(^3D)$ et $B'(^3D)$ sans affecter les valeurs de $A'(^5D)$ et $B'(^5D)$ puisqu'il n'y a qu'un seul terme ^5D dans la configuration $2p^3nd$.

Dans l'hypothèse du couplage Russell-Saunders, la fonction d'onde d'un niveau ^3D_J intéressant peut se mettre sous la forme

$$\Psi_{\gamma\,^3D_J M_J} = \sum_{S_1 L_1} a_\gamma(S_1 L_1) \,|\, \{2p^3[S_1 L_1], nd\}\; ^3D_J M_J\rangle$$

la somme portant sur les trois termes parents ^4S, ^2P et ^2D.

Pour les niveaux étudiés l'écart par rapport au schéma de couplage extrême est faible ce qui permet d'écrire : $a_\gamma(^4S) \sim 1$ et pour $S_1 L_1 \neq {}^4S$

$$a_\gamma(S_1 L_1) = \frac{\langle \{2p^3[S_1 L_1], nd\}\; ^3D_J M_J |\; G_{pd}\; | \{2p^3[^4S], nd\}\; ^3D_J M_J\rangle}{E(2p^3[^4S]) - E(2p^3[S_1 L_1])}$$

où G_{pd} désigne l'interaction électrostatique entre les électrons p et d ; $a_\gamma(S_1 L_1)$ fait intervenir les deux intégrales de Slater $G^1(2p,nd)$ et $G^3(2p,nd)$ et peut, par conséquent, être évalué a priori. On trouve ainsi pour la configuration $2p^3 3d$ que $a_\gamma(^2D) \sim +3{,}4\ 10^{-3}$ $a_\gamma(^2P) \sim -1{,}6\ 10^{-3}$.

Par rapport au traitement en couplage extrême la correction apportée aux énergies de structure fine des niveaux ^3D_J a pour expression

$$\Delta_1 E(^3D_J) = 2 \sum_{S_1 L_1 \neq {}^4S} a_\gamma(S_1 L_1) \langle \{2p^3[^4S], nd\}\ ^3D_J M_J |\ H_{SF}\ | \{2p^3[S_1 L_1], nd\}\ ^3D_J M_J \rangle$$

Pour évaluer cette correction nous n'avons considéré que les termes prédominants dans H_{SF} , c'est-à-dire l'interaction spin-orbite A_{2p} et les autres interactions magnétiques H^M_{2p} des électrons 2p . Dans ce cas le mélange du terme ^4S avec le terme ^2P apporte une contribution à la constante $A'(^3D)$ par l'intermédiaire des opérateurs correspondant à K=1 ; le mélange avec le terme ^2D modifie la constante $B'(^3D)$, par l'intermédiaire des opérateurs K=2 . Ainsi, si on désigne par t_3 la grandeur, indépendante de J, $t_3 = 2a_\gamma(^2P)\ \zeta_{2p}$, l'interaction A_{2p} apporte la correction $\Delta_1 A'(^3D) = \frac{1}{6}\ t_3$.

Nous présentons dans la 4ème colonne du tableau 2 les corrections $\Delta_1 A'(^3D)$ et $\Delta_1 B'(^3D)$ apportées par le mélange de termes parents. Les corrections $\Delta_1 B'(^3D)$ sont supérieures en module et de signe opposé aux valeurs $B'(^3D)$ obtenues en couplage extrême ; ceci est dû au fait que les interactions magnétiques H^M_{2p} sont associées à des grandeurs radiales 100 fois plus grandes que t_2 . L'interaction entre termes parents conduit à des constantes $B'(^3D)$ de même signe que les valeurs expérimentales correspondantes.

Les corrections $\Delta_1 A'(^3D)$ sont de signe opposé aux valeurs $A'(^3D)$ correspondant au couplage extrême, ce qui améliore nettement la valeur de la constante $A'(^3D)$ pour la configuration $2p^3 3d$, mais il n'en est pas de même pour la configuration $2p^3 4d$. Le calcul des corrections $\Delta_1 A'(^3D)$

est lié directement à la valeur choisie pour la constante ζ_{2p} ; nous avons déjà signalé que dans un traitement relativiste il est difficile de calculer avec précision les constantes de couplage spin-orbite $\zeta_{n\ell}$. De plus, le calcul des coefficients $a_\gamma(S_1L_1)$ comporte une assez grande incertitude ; il est en effet bien connu (Aymar et al 1970) que les valeurs obtenues a priori pour les intégrales $G^K(2p,nd)$ peuvent différer notablement de celles issues d'une étude empirique, les mélanges de configurations lointaines apportant une contribution non négligeable à ces grandeurs.

Notre étude du mélange entre termes parents ne fournit qu'un ordre de grandeur des corrections apportées aux constantes A' et B' . Une évaluation plus précise est liée à une meilleure détermination des fonctions d'onde des niveaux ^3D_J .

4.4 Ecarts par rapport au couplage Russell-Saunders.

Etant donné la valeur de la constante de couplage spin-orbite ζ_{2p} par rapport aux autres grandeurs radiales, on peut se demander si un écart par rapport au couplage Russell-Saunders apporte une contribution significative à la structure fine des termes étudiés. C'est ce point que nous nous proposons d'étudier maintenant.

Cette contribution a pour expression :

$$\Delta_2 E(S\ L\ J\ M_J) = \sum_x \frac{\langle \{2p^3(^4S),nd\}\ S\ L\ J\ M_J |\ H_{SF}\ |\ \Psi_x \rangle^2}{E_{S\ L\ J\ M_J} - E_x}$$

où Ψ_x désigne un état de la configuration étudiée de nombres quantiques J et M_J . Dans cette expression le terme prépondérant de H_{SF} provient

de l'interaction spin-orbite A_{2p} des électrons 2p ; dans ce cas Ψ_x est un état basé sur le terme parent ^2P ; la grandeur radiale associée $\frac{\zeta_{2p}^2}{\Delta E}$ est de l'ordre de 500 mK, ce qui n'est pas négligeable.

Pour un terme γ S L donné la dépendance en J de $\Delta_2 E$ fait intervenir les carrés de différents symboles 6j du type $\begin{Bmatrix} J & L & J \\ L_x & S_x & 1 \end{Bmatrix}^2$ où $S_x = S \pm 1$ et $L_x = L \pm 1$. Pour toutes ces expressions la dépendance est donnée par un polynôme du second degré en $J(J+1)$; on peut en déduire que l'expression $\Delta_2 E$ apporte des contributions Δ_2 aux deux constantes A' et B' . De façon plus générale Karayianis (1970) a montré que l'étude au n^e ordre de l'interaction spin-orbite conduit à un opérateur équivalent de la forme $\sum_{K=0}^{n} H^{(K.K)}$

En fait le calcul $\Delta_2 E$ fait apparaître des grandeurs du type

$$\langle \{2p^3[^4S\ J_1], ndj\}\ J\ M_J | A_{2p} | \{2p^3[S'_1 L'_1 J'_1], ndj'\}\ J\ M_J \rangle$$

grandeurs qui sont diagonales en J_1 et j et qui ne dépendent que de J_1 . De plus la valeur de J_1 est unique $J_1 = 3/2$. Tout ceci permet de montrer que, pour un terme donné, $\Delta_2 E$ ne dépend pas du niveau étudié, donc que $\Delta_2 A' = \Delta_2 B' = 0$. Donc si on suppose que l'écart par rapport au couplage Russell-Saunders est dû uniquement à l'interaction spin-orbite des électrons 2p , cet effet ne modifie pas les valeurs des constantes A' et B' . Nous avons vérifié que les autres contributions, comme par exemple l'interaction entre les termes ^3D et ^5D , n'apportaient aux écarts de structure fine que des corrections inférieures à 0,1 mK ; nous les avons donc négligées.

4.5 Mélange de configurations.

Le mélange de configurations peut être traité par la théorie des perturbations, en faisant intervenir l'opérateur énergie électrostatique entre les états appartenant à des configurations différentes, mais correspondant aux mêmes nombres quantiques S,L,J,M_J que l'état étudié. Pour un terme donné la contribution aux énergies de structure fine est proportionnelle au symbole 6j $\begin{Bmatrix} S & L & J \\ L & S & K \end{Bmatrix}$, le coefficient de proportionnalité dépendant de K. A priori l'interaction de configurations peut modifier de façon différente les valeurs des constantes A' et B' associées à un terme $S\ L$.

L'étude du mélange de configurations est longue et délicate puisqu'elle porte sur un nombre infini d'états appartenant aux spectres discret et continu de l'oxygène. A titre indicatif nous avons traité explicitement l'interaction due à la configuration $2p^3 3s$; les résultats sont présentés dans la 6ème colonne du tableau 2 . Nous voyons en particulier que les contributions correspondantes sont presque négligeables.

Une étude de l'interaction de configurations permettrait sans doute d'améliorer l'accord avec les valeurs expérimentales. Mais les calculs correspondants sont très complexes, aussi nous ne les avons pas effectués.

5. Conclusion.

L'analyse expérimentale des multiplets $2p^3 3d\ ^{3,5}D$ et $2p^3 4d\ ^{3,5}D$ de l'oxygène nous a fourni des valeurs précises des écarts de structure fine. De plus, pour les niveaux étudiés, le couplage Russell-Saunders

constitue une excellente approximation. Ces deux faits ont rendu possible une étude détaillée des interactions magnétiques dans un élément léger. Pour un terme donné (γ S L) il est possible d'introduire un opérateur équivalent pour décrire l'ensemble des interactions magnétiques ; cet opérateur a une forme analogue à celle de l'opérateur de Casimir qui représente les interactions hyperfines magnétiques et électriques et fait intervenir deux constantes A' et B' . Pour les termes ^5D il est possible de rendre compte par un calcul a priori des valeurs expérimentales de ces deux constantes en étudiant les interactions spin-orbite, spin-autre-orbite et spin-spin. Pour les triplets, il est indispensable d'introduire dans les fonctions d'onde les termes provenant de termes parents différents car les grandeurs radiales associées aux interactions magnétiques des électrons 2p sont nettement supérieures à celles qui font intervenir l'électron externe nd .

Finalement, le calcul a priori des structures fines étudiées est assez satisfaisant. En effet, malgré la complexité des phénomènes en jeu, il a permis (sauf pour le terme $2p^3 4d\ ^3D$) de rendre compte des signes des constantes A' et B' et de leurs ordres de grandeur à mieux qu'un facteur 2 près. Il reste le problème posé par le facteur $A'(4d\ ^3D)$: pour le résoudre, il faudrait sans doute faire une étude approfondie du mélange de configurations.

Nous tenons à remercier M. Jean Vergès pour l'enregistrement par spectrométrie de Fourier des raies infrarouges.

Références.

Araki G. 1948 Prog. Theor. Phys. 3 152-9

Armstrong L. Jr. 1966 J. Math. Phys. 7 1891-9

Armstrong L. Jr. 1968 J. Math. Phys. 9 1083-6

Aymar M., Crance M. et Klapisch M. 1970 J. Physique C4 141-8

Bethe H. A. and Salpeter E. E. 1957 Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms (Berlin : Springer-Verlag)

Blume M. and Watson R. E. 1962 Proc. Roy. Soc. A270 127-43

Connes J., Delouis H., Connes P., Guelachvili G., Maillard J.-P., Michel G. 1970 Nouv. Rev. d'Optique Appliquée 1 3-22

Davis D. O. and Meissner K. W. 1953 J. Opt. Soc. Am. 43 510-1

Edlén B. 1943 Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl. 20 2-31

Eriksson K. B. S. and Isberg H. B. S. 1963 Ark. Fys. 24 549-58

Eriksson K. B. S. and Isberg H. B. S. 1968 Ark. Fys. 37 221-30

Feneuille S. 1967 J. Physique 28 61-6

Isberg B. 1968 Ark. Fys. 35 495-8

Jacquinot P. et Dufour Ch. 1948 J. Recherches C.N.R.S. 2 91-103

Judd B. R. 1963 Operator Techniques in Atomic Spectroscopy (New York : Mc Graw-Hill Book Company)

Karayianis N. 1970 J. Chem. Phys. 53 2460-9

Koenig E. 1972 Physica 62 393-408

Luc P. 1973 J. Physique 34 805-12

Mann J. B. and Johnson W. R. 1971 Phys. Rev. A4 41-51

Parker L. W. and Holmes J. R. 1953a Phys. Rev. 90 142-3

Parker L. W. and Holmes J. R. 1953b J. Opt. Soc. Amer. 43 103-9

Robaux O. 1971 Optica Acta 18 523-30

Sandars P. G. H. and Beck J. 1965 Proc. Roy. Soc. A289 97-107

Trees R. E. 1951 Phys. Rev. 82 683-8

Tableau 1

Terme	Intervalle	Nombre d'enregistrements et méthode de mesure	Valeur mesurée (en mK)	Mesures précédentes (Eriksson et Isberg 1963)	Valeur calculée (en mK)	E - C (en mK)
$2p^3[^4S]3d\ ^3D$	$^3D_3 - {}^3D_2$	1 (S.F.)	101,2 ± 0,2	90		
	$^3D_2 - {}^3D_1$	1 (S.F.)	59,6 ± 0,2	70		
$2p^3[^4S]3d\ ^5D$	$^5D_4 - {}^5D_3$	2 (F.P.)	- 88,0 ± 0,2	- 86	- 88,0	0,0
	$^5D_3 - {}^5D_2$	4 (F.P.)	-118,8 ± 0,2	-123	-118,7	-0,1
	$^5D_2 - {}^5D_1$	5 (F.P.)	-103,9 ± 0,2	-103	-104,2	0,3
	$^5D_1 - {}^5D_0$	3 (F.P.)	- 60,0 ± 0,2	- 49	- 59,6	-0,4
$2p^3[^4S]4d\ ^3D$	$^3D_3 - {}^3D_2$	6 (F.P.)	- 68,4 ± 1,0	- 69		
	$^3D_2 - {}^3D_1$	6 (F.P.)	- 48,1 ± 1,6	- 46		
$2p^3[^4S]4d\ ^5D$	$^5D_4 - {}^5D_3$	4 (F.P.)	- 46,9 ± 1,0	- 41	- 46,9	0,0
	$^5D_3 - {}^5D_2$	3 (F.P.)	- 56,0 ± 0,8	- 59	- 55,9	-0,1
	$^5D_2 - {}^5D_1$	3 (F.P.)	- 47,2 ± 0,8	- 49	- 47,1	-0,1
	$^5D_1 - {}^5D_0$	5 (F.P.)	- 26,2 ± 1,7	- 24	- 26,5	0,3

Tableau 1

Structures fines des multiplets $2p^3[^4S]3d\ ^{3,5}D$ et $2p^3[^4S]4d\ ^{3,5}D$ de O I .

Pour chaque intervalle mesuré par spectrométrie Fabry-Pérot (indication F P à la colonne 3) l'incertitude est prise égale au double de l'écart quadratique moyen des valeurs fournies par les divers enregistrements ; pour le multiplet $2p^3 3d\ ^5D$, nous avons en fait attribué à chaque intervalle la moyenne des marges d'erreur ainsi obtenues. En ce qui concerne l'évaluation des incertitudes sur les intervalles du multiplet $2p^3 3d\ ^3D$, se reporter au texte (§ 2.2.2). Les valeurs calculées (colonne 6) sont obtenues à partir des constantes A' et B' (tableau 2) par application de la formule de Casimir (cf. § 3.4).

Tableau 2

	Valeurs expérimentales	Résultats des calculs a priori				
		Couplage extrême		Contribution du mélange de termes parents	Total	Contribution du mélange avec la configuration $2p^3 3s$
		Termes Directs	Termes d'échange			
$2p^3 3d$						
$A'(^3D)$	32,6	-40,5	- 2,7	90,7	47,5	0,3
$B'(^3D)$	0,52	- 1,37	- 0,46	2,53	0,70	0,009
$A'(^5D)$	-33,3 ± 0,06	-19,2	- 2,5	0	-21,7	0
$B'(^5D)$	1,67 ± 0,01	1,37	0,46	0	1,83	0
$2p^3 4d$						
$A'(^3D)$	-23,2	-17,1	- 1,5	50,0	31,4	0,3
$B'(^3D)$	0,17	- 0,58	- 0,26	1,40	0,56	0,006
$A'(^5D)$	-16,2 ± 0,04	- 8,3	- 1,4	0	- 9,7	0
$B'(^5D$	0,66 ± 0,006	0,58	0,26	0	0,84	0

Tableau 2

Valeurs expérimentales et évaluations a priori des constantes A' et B' des termes $2p^3[^4S]3d\ ^{3,5}D$ et $2p^3[^4S]4d\ ^{3,5}D$ de O I .

Les valeurs expérimentales de A' et B' pour les quintuplets sont calculées par une méthode de moindres carrés (cf. § 3.4) ; on a porté dans le tableau les écarts-type (au sens de Racah).

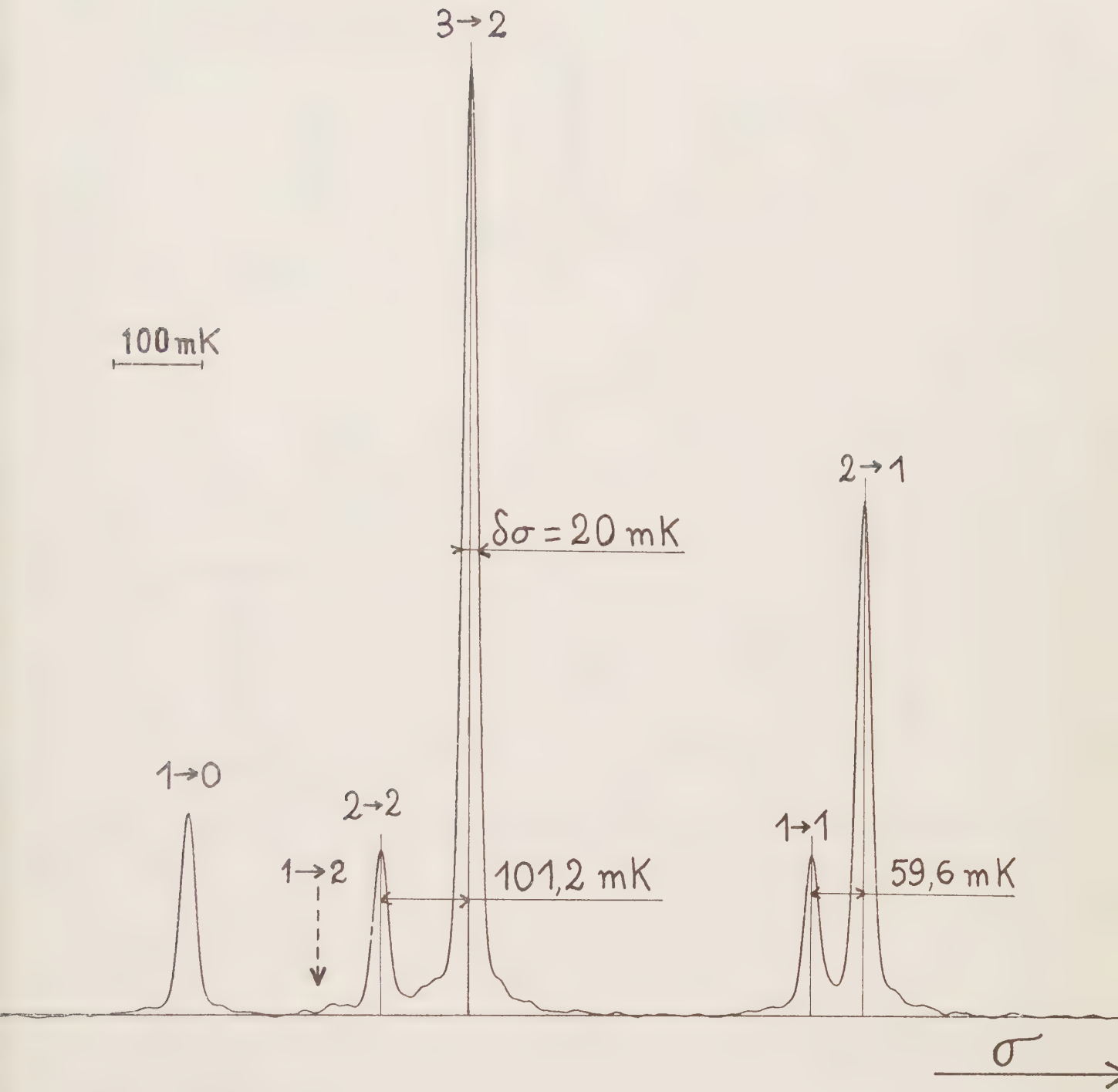
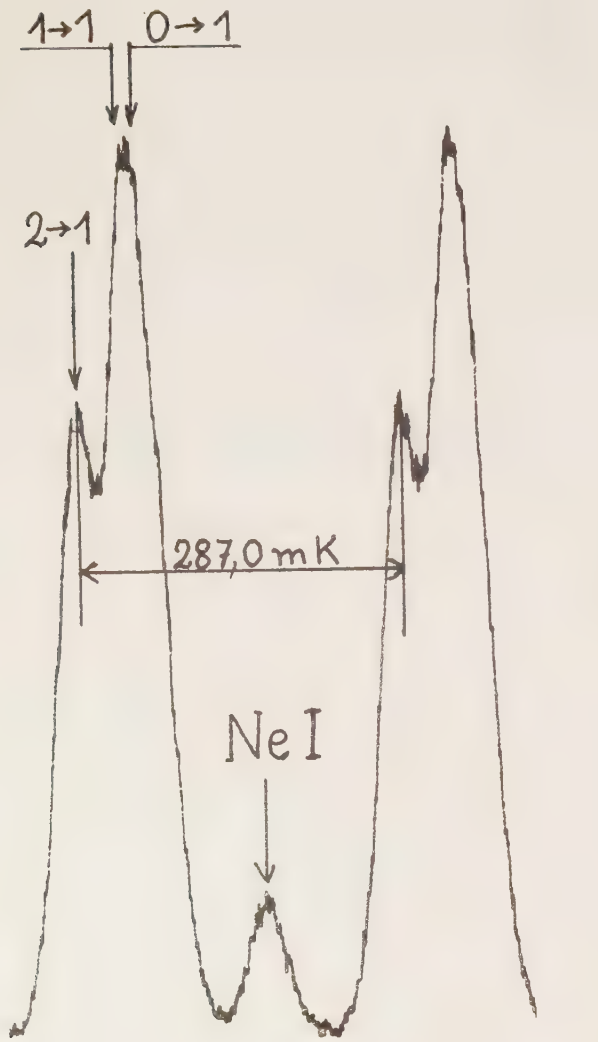


Figure 1

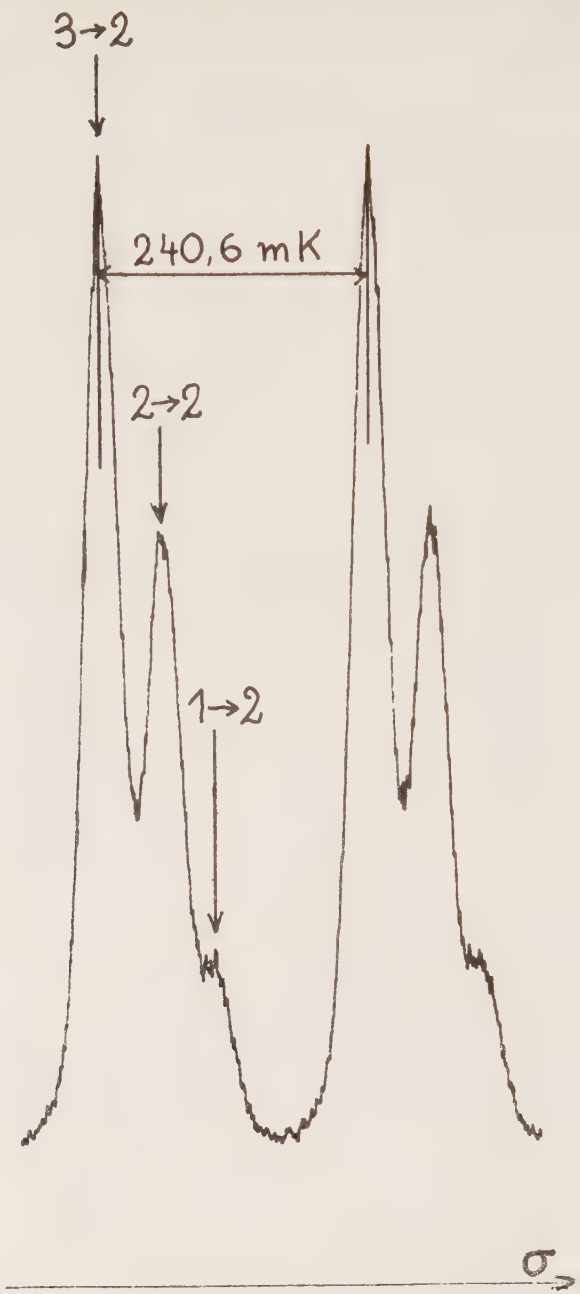
Enregistrement par spectrométrie de Fourier de la raie $\lambda = 1,13$ µm ($2p^3[^4S]3d\ ^3D \rightarrow 2p^3[^4S]3p\ ^3P$) de O I . Au dessus de chaque composante figurent les valeurs de J des niveaux supérieur et inférieur de la transition correspondante.

Figure 2

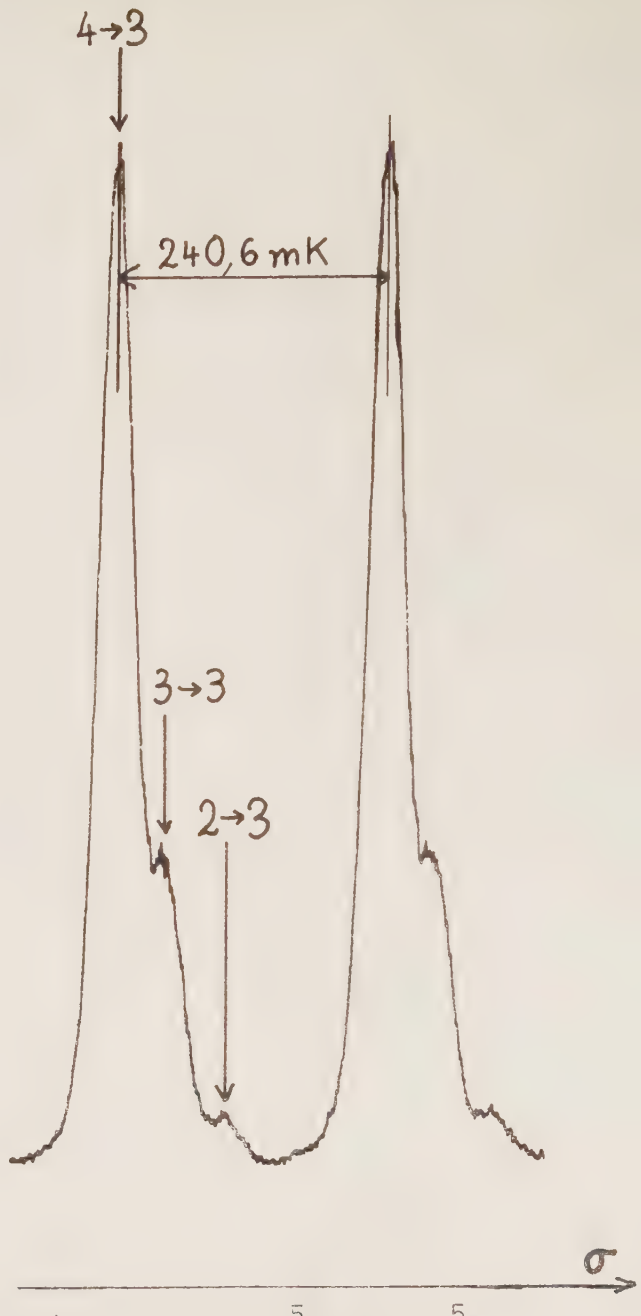
Analyse par spectrométrie Fabry-Perot de la raie $2p^3[^4S]4d\ ^5D \rightarrow 2p^3[^4S]3p\ ^5P$ de O I .



a) Transitions $^5D_{0,1,2} \rightarrow {}^5P$



b) Transitions $^5D_{1,2,3} \rightarrow {}^5P$

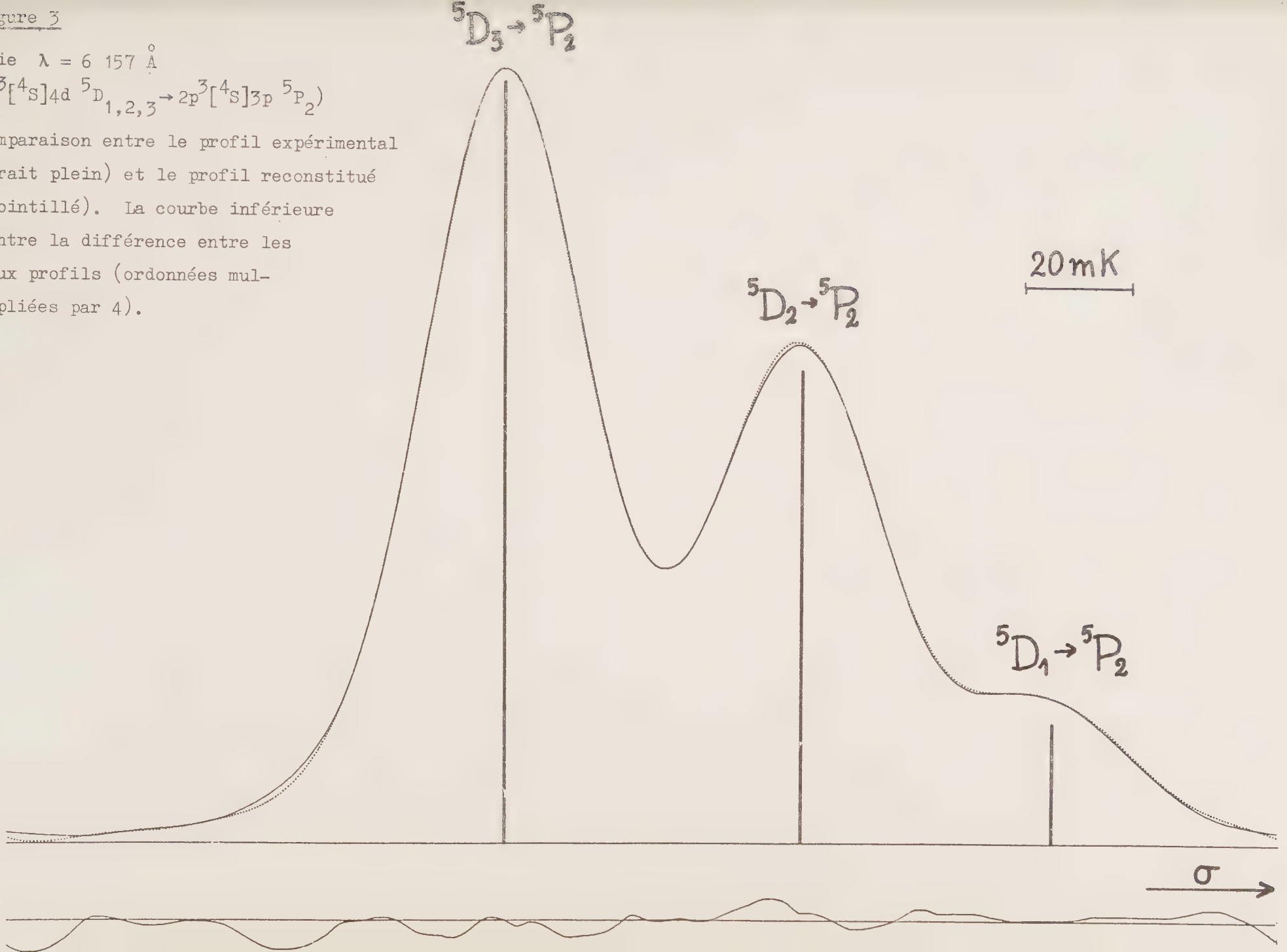


c) Transitions $^5D_{2,3,4} \rightarrow {}^5P$

Figure 3

Raie $\lambda = 6\ 157\ \mathring{A}$
$(2p^3[^4S]4d\ ^5D_{1,2,3} \rightarrow 2p^3[^4S]3p\ ^5P_2)$

Comparaison entre le profil expérimental (trait plein) et le profil reconstitué (pointillé). La courbe inférieure montre la différence entre les deux profils (ordonnées multipliées par 4).



Service de Reprographie
C . N . R . S .
Gif